

# Photoelektronenspektroskopie laserpolarisierter Eisen-Atome

von

**Dipl.-Phys. Ralf Müller**

aus Berlin

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften -  
der Technischen Universität Berlin

zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Erwin Sedlmayr

Berichter: Prof. Dr. Peter Zimmermann

Berichter: Prof. Dr. Achim Hese

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. Februar 2004

Berlin 2004

D 83



## Photoelektronenspektroskopie laserpolarisierter Eisen-Atome

---

### Photoelectron Spectroscopy of Laser Polarized Iron Atoms

Es wurde die 3p-Photoionisation von atomarem Eisen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung untersucht. Durch optisches Pumpen mit Laserstrahlung wurden die Atome zusätzlich polarisiert und dies erstmals im für kontinuierlich strahlende Laser schwer zugänglichen Bereich des nahen Ultravioletts. Dabei wurde sowohl zirkuläre Laserpolarisation zur Orientierung als auch linear polarisierte Laserstrahlung zur Ausrichtung der atomaren Drehimpulse verwendet. Im hier untersuchten high-spin Bereich des 3p-Photoelektronenspektrums zeigen sich teilweise sehr ausgeprägte Dichroismusstrukturen, die mit Hilfe von Hartree-Fock-Rechnungen in Form und zum Teil auch Stärke erklärt werden konnten. Diese Arbeit stellt daher die erste Untersuchung des Dichroismus an freien laserpolarisierten Eisen-Atomen dar.

---

The 3p photoionisation of free iron atoms was investigated by means of synchrotron radiation. The atoms were additionally polarized by optical pumping with a laser operating in the hardly feasible spectral region of near ultraviolet. Both circularly polarised laser radiation for orientation and linearly polarised for alignment of the atomic angular momentum were used. Large dichroism signals were found in the investigated region of the high spin part of the 3p photoionisation spectrum. Very good agreement for the pattern and partly agreement for the intensity was found when those dichroism spectra were compared with calculations using Hartree-Fock's method. This work represents the first systematic investigation on dichroism of free laser-polarised iron atoms.

Another fine product  
of



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theoretische Beschreibung</b>	<b>5</b>
1.1 Photoionisation - phänomenologische Einführung . . . . .	5
1.2 Photoelektronenspektroskopie und Dichroismus - mathematische Grundlagen . . . . .	12
1.3 Laserpolarisation atomaren Eisens . . . . .	14
1.4 Dichroismus bei zirkular polarisierter Anregung - LMDAD . . .	19
1.5 Dichroismus bei linear polarisierter Anregung - LD . . . . .	22
1.6 Einfluss höherer Multipolordnungen . . . . .	22
<b>2 Experimenteller Aufbau und Messung</b>	<b>25</b>
2.1 Komponenten des Aufbaus . . . . .	25
2.2 Lasersystem: Grundwelle und Frequenzverdopplung . . . . .	32
2.3 Fluoreszenzmessung am Eisen . . . . .	36
2.4 Photoelektronenspektrum von Eisen . . . . .	38
<b>3 Auswertung, Ergebnis und Diskussion</b>	<b>41</b>
3.1 Verarbeitung der Messdaten . . . . .	41
3.2 Darstellung und Beschreibung der Ergebnisse: Dichroismus am Eisen 3p . . . . .	43
3.3 Interpretation nach Hartree-Fock . . . . .	53
<b>Zusammenfassung</b>	<b>61</b>

Abbildungsverzeichnis	63
Literaturverzeichnis	65

# Einleitung

Diese Arbeit reiht sich in eine Serie von Dissertationen ein, die in den Arbeitsgruppen von Prof. Peter Zimmermann an der Technischen Universität Berlin und Prof. Bernd Sonntag von der Universität Hamburg angefertigt wurden. Allen gemeinsam ist die Behandlung des Dichroismus in der Photoionisation verschiedener Elemente des Periodensystems. Begonnen haben diese Messungen mit dem Element Chrom, dessen Dichroismus der 3p-Ionisation in zwei Arbeiten [1, 2] behandelt wurde, später dann auch die 2p-Ionisation [3]. Ein weiterer Gegenstand intensiver Untersuchungen war das Element Europium, wo der Dichroismus der 4f- [4], 5p- [5] und 4d-Ionisation [6] untersucht wurde. In [6] werden erstmals auch Dichroismusmessungen in resonanter Photoionisation behandelt.

Motivation für die Untersuchung des Dichroismus ist neben den Aussagen über den Ablauf der Photoionisation und den dabei auftretenden Kopplungen der Drehimpulse der Vergleich mit Messungen, die in der festen Phase durchgeführt wurden. Da für Dichroismuseffekte immer räumlich ausgerichtete Target-Atome vorhanden sein müssen, bieten sich natürlich Messungen am Festkörper an, wo diese Ausrichtung sowieso durch den Einbau der Atome im Gitter des Festkörpers oder auch nur sehr dünner Schichten aus wenigen Atomlagen gewährleistet ist. Bei diesen Messungen stellt sich aber die grundlegende Frage, ob die gefundenen Signale des Dichroismus schon vom einzelnen Atom herrühren oder aber erst durch die Wechselwirkung mit den umgebenden Nachbaratomen entstehen. Messungen wie in dieser Arbeit an freien Atomen, die keinen Wechselwirkungen mit der Umgebung unterliegen, können daher zur Klärung dieser Frage einen entscheidenden Beitrag leisten.

Das Untersuchungsobjekt hier ist das Element Eisen. Eisen hat in vielerlei Hinsicht eine herausragende Bedeutung unter den Elementen des Periodensystems, z. B. steht es im Maximum der Kurve der Bindungsenergie der Elemente pro Nukleon. Bei der Elementhäufigkeit in der Erdhülle steht Eisen nach Sauerstoff, Silizium und Aluminium an vierter Stelle mit einem Anteil von 4,7% [7], jedoch nicht als reines Metall sondern in Form von Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Als Erdhülle werden hier die Schichten der Atmosphäre, der belebten und unbelebten Erdoberfläche, die Ozeane und die Erdkruste bis in eine Tiefe von 100 km bezeichnet.

In der Häufigkeitsreihenfolge der metallischen Elemente im Sonnensystem steht Eisen nach Magnesium und Silizium an dritter Stelle [8]. Nicht zuletzt spielt Eisen eine wichtige Rolle im menschlichen Organismus als Hauptbestandteil des Hämoglobins, das zur Versorgung der Zellen mit Sauerstoff unerlässlich ist. Jeder gesunde menschliche Körper enthält bis zu 4 g Eisen [9]. In der metallverarbeitenden Industrie steht Eisen aufgrund seiner vielfältigen Anwendungen in Legierungen an erster Stelle und ist aus modernen technischen Produkten nicht wegzudenken. Unter anderem liegt das an der hohen Magnetisierbarkeit als Festkörper.

Das besondere Interesse dieser Arbeit konkret an Eisen liegt an seiner makroskopischen magnetischen Eigenschaft, die aufgrund der Wechselwirkung der atomaren Spins hervorgerufen wird. Deshalb war es auch schon Untersuchungsobjekt in zahlreichen Arbeiten zum Dichroismus in Festkörpern oder dünnen Schichten [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Für die Dichroismusmessung an freien Atomen stellt Eisen in mindestens zweifacher experimenteller Hinsicht eine besondere Herausforderung dar: Zum einen wird zur optischen Anregung ein kontinuierlich strahlender Laser im nahen ultravioletten Spektralbereich benötigt, zum anderen müssen zur Verdampfung Temperaturen oberhalb 1500 K erreicht werden. Deshalb ist klar, dass man sich diesem experimentell anspruchsvollen Element erst dann zuwendet, wenn insbesondere die Apparatur gut verstanden und im Griff ist.

Es ist daher naheliegend, in dieser Arbeit auf die Ergebnisse früherer Dissertationen und Veröffentlichungen zurückzugreifen und allen Arbeiten Gemeinsames nur verkürzt darzustellen. Diese kurzen Darstellungen betreffen insbesondere die theoretischen Abschnitte, in denen es um die Ableitung der für das optische Pumpen und den Dichroismus relevanten Formeln geht und den experimentellen Teil, der sich mit dem immer wieder identischen Aufbau der Beamline und des Elektronenspektrometers befasst. Vielmehr soll hier auf die experimentellen wie theoretischen Unterschiede und Neuerungen im Vergleich zu früheren Arbeiten besonders eingegangen werden. Das betrifft folgende Punkte im Detail:

- Erweiterung des Lasersystems um die Erzeugung des ultravioletten Lichts bei 372 nm,
- Verwendung eines elektronenstoß-beheizten Ofens zum Schmelzen und Verdampfen des Eisens,
- Berücksichtigung höherer Ordnungen der Multipolentwicklung für die theoretische Beschreibung.

Es dürfte sich aus dem Vorgegangenen schon ergeben haben, dass sich diese Arbeit nicht an den Neuling auf dem Gebiet der Photoionisation an polarisierten



Atomen richtet, sondern vielmehr die wesentlichen Dinge sowohl in theoretischer wie in experimenteller Hinsicht vorausgesetzt werden. Es darf also kein Lehrbuch erwartet werden, Einführendes und Weiterführendes zu diesem Thema findet sich in vielen Veröffentlichungen [17, 18, 19, 20, 21] und Dissertationen (siehe oben). Insbesondere soll hier der Schwerpunkt auf der Erweiterung der experimentellen Möglichkeit zur Untersuchung weiterer Elemente liegen. Deshalb wurde erstmals die Technik zur Erschließung des nahen ultravioletten Spektralbereichs für Laserstrahlung mit einem Hochtemperaturofen zur Erzeugung von Temperaturen bis über 2000 K kombiniert. Genauso wurde bei der Verarbeitung der Messdaten sehr genau darauf geachtet, alle Möglichkeiten auszuschöpfen, um auch kleine Differenz-Signale sichtbar zu machen. Ebenfalls ist in dieser Arbeit ein Vergleich mit berechneten Vorhersagen enthalten, sogar die höheren Ordnungen der Multipolentwicklung der atomaren Polarisation werden beispielhaft mit einbezogen, trotzdem verbleibt genug Raum für anschließende, weitergehende Untersuchungen.

Die Arbeit folgt dem klassischen Aufbau. Zuerst wird auf die theoretische Beschreibung der Photoionisation mit besonderer Berücksichtigung polarisierter Eisen-Atome eingegangen, danach folgt die Beschreibung des experimentellen Vorgehens. Der Auswertung und den Ergebnissen widmet sich das dann folgende Kapitel. Als Leitfaden durch diese Arbeit soll dienen:

- Wurden die oben erwähnten experimentellen Herausforderungen gemeistert?
- Wieweit stimmt das Ergebnis mit den theoretischen Vorhersagen überein?

Im zusammenfassenden Kapitel wird auf diese Fragen wieder eingegangen.



# Kapitel 1

## Theoretische Beschreibung

In diesem Kapitel wird die theoretische Beschreibung erarbeitet, die für das Verständnis der durchgeführten Messungen benötigt wird. Zuerst soll dabei in einem phänomenologischen Überblick die grundlegende Physik der Photoionisation an freien und dann auch an zusätzlich ausgerichteten Atomen allgemein dargestellt werden. Danach wird auf die wichtigsten mathematischen Begriffe und Zusammenhänge der Photoelektronenspektroskopie allerdings schon im Hinblick auf die später zu erläuternden speziellen Formeln des Dichroismus eingegangen. Da dazu die spezifischen Eigenschaften des zu untersuchenden Elements Eisen von elementarer Bedeutung sind, ist der Polarisierung, also der Aufhebung der im Mittel räumlichen Gleichverteilung der Target-Atome, mit Hilfe des optischen Pumpens ein spezieller Abschnitt gewidmet. Das optische Pumpen wird durch Laserlicht mit exakt abgestimmter Frequenz erreicht, das entsprechend der verschiedenen Polarisationsmöglichkeiten (zirkular oder linear) zu unterschiedlichen Dichroismussignalen führt. Diese werden in einzelnen Abschnitten präsentiert.

### 1.1 Photoionisation - phänomenologische Einführung

Die Theorie der Photoionisation behandelt die Wechselwirkung zwischen Licht und Atomhülle, bei der die Energie des Lichtes ausreicht, mindestens ein Elektron aus der Atomhülle komplett zu lösen. Dieser Vorgang heißt Ionisation durch Photonen, also Photoionisation. Er wird im Folgenden auf einer leichter verständlichen phänomenologischen Basis erörtert, bevor die durchaus komplizierten mathematischen Grundlagen im nächsten Abschnitt beschrieben werden.

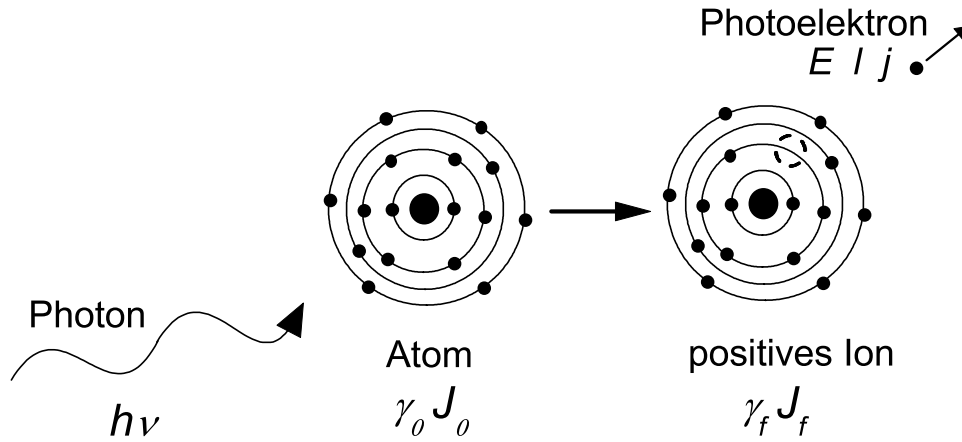


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Photoionisation: Ein Photon der Energie  $h\nu$  ionisiert ein Atom im Zustand mit den zusammengefassten Quantenzahlen  $\gamma_0$  und dem Gesamtdrehimpuls  $J_0$ , hinterlässt also ein Ion mit einem Loch in einer tiefer liegenden Schale. Das Ion hat direkt nach der Ionisation die Quantenzahlen  $\gamma_f$  und den Gesamtdrehimpuls  $J_f$ , das Photoelektron die Energie  $E$ , den Bahndrehimpuls  $l$  und den Gesamtdrehimpuls (also inklusive Spin)  $j$ .

### Photoionisation und nachfolgende Prozesse

Im niederenergetischen Bereich des Lichts beschränkt sich die Wechselwirkung der Photonen mit freien Atomen auf eine Anregung zwischen verschiedenen Energieniveaus der Atomhülle\*. Die Energie muss also genau auf die Energiedifferenz zwischen diesen Niveaus abgestimmt sein, um eine Anregung des Atoms verursachen zu können. Im Gegensatz dazu steht der Prozess der direkten Photoionisation (Bild 1.1). Dabei ionisiert ein hochenergetisches Photon das Atom, so dass ein freies Elektron und ein zunächst einfach positiv geladenes Ion zurückbleibt. Das freie Elektron übernimmt die überschüssige Energie des Photons als kinetische Energie†. Dieser Prozess läuft also bei allen Energien des Photons ab, sobald sie groß genug sind, das Elektron zu lösen, demnach größer sind als die Bindungsenergie des Elektrons. Über die Untersuchung der kinetischen Energien dieser Elektronen können also bei Kenntnis der Photonenenergie Rückschlüsse auf das Atom und den Ionisationsprozess gewonnen

\*Es gibt Ausnahmen wie Raman-Streuung, nichtlineare Wechselwirkungen oder Mehr-Photonen Anregung, die hier aber nicht weiter betrachtet werden sollen.

†Auch das ist wieder vereinfacht, da aus Gründen der Impulserhaltung auch das Ion einen sehr kleinen Teil der kinetischen Energie übernimmt.

werden. Aus Gründen der Energieerhaltung spiegelt die kinetische Energie der sogenannten Photoelektronen die im Ion verbleibende Energie wider, die sich je nach dem sich ausbildenden Endzustand des Ions deutlich unterscheiden kann. Bleibt nämlich das Ion beispielsweise in einem Zustand zurück, der hohe Energie enthält oder zur Anregung erfordern würde, vermindert sich die kinetische Energie der Photoelektronen entsprechend genau um diesen Betrag. Da im allgemeinen nach der Ionisation eine nicht-vollbesetzte, auch als offen bezeichnete Elektronenschale zurückbleibt<sup>‡</sup>, gibt es vielfältige Möglichkeiten wie sich die verbleibenden Elektronen zu einem Gesamtspin, Gesamtbahn- und Gesamtdrehimpuls zusammen finden können. Diese verschiedenen Zustände haben aufgrund der Wechselwirkungen der Elektronen untereinander unterschiedliche Energien. Im Spektrum der Photoelektronen finden sich die Energiezustände als charakteristische Photolinien wieder, d. h. alle Elektronen, die aus einer Ionisation mit fester Anregungsenergie der Photonen stammen und das Ion im gleichen Zustand zurücklassen, haben dieselbe kinetische Energie.

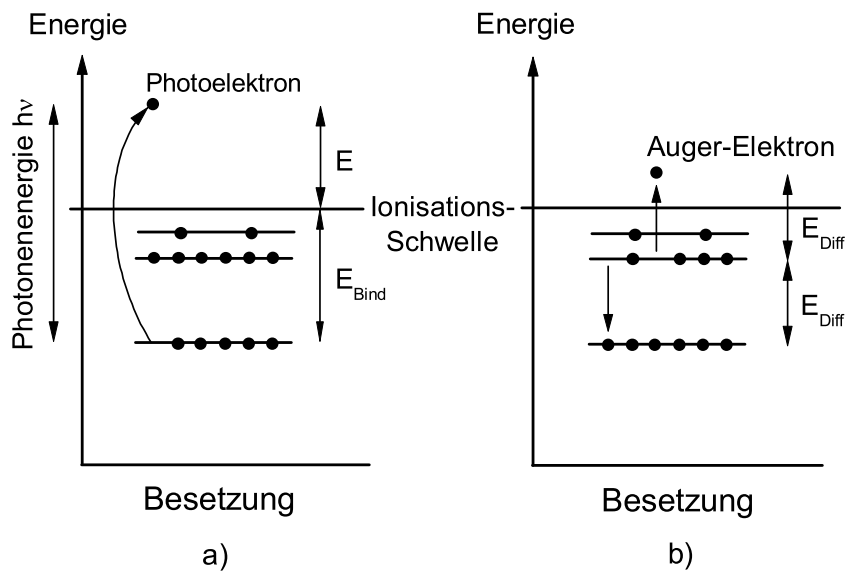


Abbildung 1.2: Schema der an der Photoionisation und dem nachfolgenden Auger-Zerfall beteiligten Niveaus und Energien am Beispiel von Eisen. Dargestellt sind die (von oben) 4s-, 3d- und 3p-Schale. Es handelt sich also um eine 3p-Photoionisation (a)) sowie einen 3p3d3d Auger-Zerfall (b)). Die Energieabstände sind nicht maßstäblich gezeichnet.

Das Ion selbst mit einem freien Zustand in einer tiefliegenden Elektronenschale ist natürlich auch ein höchst instabiles System. Das Loch in der Schale wird

<sup>‡</sup>Ausnahme ist hier die Ionisation einer einfach besetzten Schale.

im allgemeinen durch sehr schnell ablaufende Prozesse gefüllt, der wichtigste ist dabei der Auger-Zerfall, bei dem ein Elektron aus einer höheren Schale das Loch auffüllt und die dabei freiwerdende Energie an ein weiteres Elektron abgibt, dass häufig dadurch eine Energie oberhalb seiner Bindungsenergie besitzt und das Atom als sog. Auger-Elektron verlässt (Bild 1.2). Es entsteht also wieder ein Loch in einer Schale, dass durch einen weiteren Auger-Zerfall gefüllt werden kann. So entstehen ganze Kaskaden an komplexen Abläufen, bis das dann unter Umständen mehrfach geladene Ion in einem Grundzustand ist. Neben dem Auger-Zerfall kann das auffüllende Elektron auch ein Photon aussenden, dieser Prozess der Röntgen-Fluoreszenz ist bei leichten Elementen jedoch seltener. Es stellt sich daher die Frage, wie weit die Energie des ersten, also direkten Photoelektrons von den abfolgenden Prozessen noch beeinflusst wird. Hier spielt die Zeitskala, auf der die Prozesse ablaufen, eine wichtige Rolle. Finden nachfolgende Zerfallsprozesse in einer Zeit statt, in der das auslaufende direkte Photoelektron mit seiner Wellenfunktion noch einen merklichen räumlichen Überlapp mit der ionischen Wellenfunktion hat, wird auch die Energie des Elektrons beeinflusst. Es gibt also keine scharfe Grenze, nur einen zeitlich sehr schnell abfallenden Einflussbereich, so dass es eben doch häufig gerechtfertigt ist, Photoionisation und nachfolgende Zerfälle getrennt zu behandeln. Ausnahmen davon spielen auch im Eisen bei der Verbreiterung der low-spin Zustände eine Rolle und werden im experimentellen Abschnitt kurz behandelt.

Neben der oben behandelten direkten Photoionisation können weitere Prozesse stattfinden, bei denen von Anfang an mehrere Elektronen beteiligt sind und die durch die Aufteilung der Energie auf diese Elektronen zu komplexen Strukturen im Photoelektronenspektrum führen können. Sie sollen hier aber nicht weiter betrachtet werden, da sie im Spektrum von Eisen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

### **Wirkungsquerschnitt und dessen Winkelabhängigkeit**

Wird nicht die kinetische Energie der Photoelektronen betrachtet, sondern nur die gesamte Zahl aller Elektronen in alle Raumrichtungen oder aber die dazu äquivalente Zahl der entstehenden Ionen gemessen, spricht man vom Ionisations-Wirkungsquerschnitt. Dieser kann über der Anregungsenergie der ionisierenden Photonen aufgetragen werden und ermöglicht Aussagen über die Lage der Schwellen der einzelnen Schalen und über Resonanzen, beides soll hier nicht weiter behandelt werden. Interessanter für diese Arbeit ist die Winkelabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes. Schon bei räumlich ungeordneten Atomen findet die Emission der Photoelektronen nicht in alle Raumrichtungen gleichmäßig statt, sondern folgt einem durch eine mathematische Formel mit einem elementabhängigen und kompliziert zu berechnenden Asymmetrie-Parameter beschreibbaren Verlauf. Angemerkt sei hier, dass keine Symmetriebrechung stattfindet, da auch schon dem Ausgangssystem eine Vorzugsrichtung durch die Polarisati-

on der ionisierenden Photonen aufgeprägt wird, an der sich der winkelabhängige Wirkungsquerschnitt orientiert. Bei einem bestimmten Winkel verschwindet aber genau der Beitrag des Asymmetrie-Parameters zum winkelabhängigen Wirkungsquerschnitt. Unter diesem Winkel wird vorzugsweise und wurde auch hier gemessen, da dann die gemessene Zahl der Photoelektronen nicht von einem sowieso nie genau bekanntem Asymmetrie-Parameter sondern nur vom Gesamt-Wirkungsquerschnitt abhängt. Dieser Winkel heißt magischer Winkel und liegt bei ca.  $54,7^\circ$ .

Bei Dichroismusmessungen soll nun genau die Abhängigkeit des winkelabhängigen Wirkungsquerschnittes von der räumlichen Ausrichtung der Atome, auch Polarisation genannt, bestimmt werden. Da es sich dabei um kleine Unterschiede handelt, wird üblicherweise die Differenz zwischen verschiedenen Ausrichtungen bestimmt und als Dichroismusspektrum bezeichnet. Atome mit offenen Elektronenschalen, in denen die Elektronen einen Bahndrehimpuls besitzen, haben keine kugelsymmetrische Dichteverteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Atomhülle. Man kann ihnen demnach eine räumliche Richtung zuordnen, die durch die Richtung des Gesamtdrehimpulses des Atoms definiert wird. Im quantenmechanischen Bild ist jedoch diese Richtung nicht eindeutig, sondern nur die Projektion des Gesamtdrehimpulses in eine Raumrichtung, die durch die magnetische Quantenzahl  $M$  beschrieben wird. Ein Ensemble von Atomen gilt als isotrop verteilt, wenn alle möglichen Zustände der magnetischen Quantenzahl gleich besetzt sind; perfekte räumliche Ausrichtung wäre im Gegensatz dazu die Besetzung nur eines Zustandes. Die räumliche Ausrichtung freier Atome ist jedoch im Gegensatz zu Festkörpern schwer zu erreichen, da sie sich frei im Raum bewegen können. Es muss also am Ort der Ionisation die Achse, an der sich die magnetische Quantenzahl orientiert, durch die experimentellen Bedingungen vorgegeben werden.

### Polarisation der Atome

Eine mögliche Methode der Polarisation freier Atome ist das optische Pumpen mit Hilfe von Laserstrahlung. Sie hat sich schon in früheren Arbeiten als sehr geeignet erwiesen [3, 5, 6]. Am Wechselwirkungspunkt der Atome mit der ionisierenden Synchrotronstrahlung wird zusätzlich Laserlicht mit einer Frequenz eingestrahlt, die der Energie eines atomaren Übergangs entspricht. Wird dieser Übergang so gewählt, dass der angeregte Zustand nur wieder in den Ausgangszustand zerfallen kann, handelt es sich um ein Zwei-Niveau System. Es besteht also die Möglichkeit, dass das Laserlicht das selbe Atome immer wieder anregen kann, daher rührt der Name optisches Pumpen. Jedem Zustand kann in der LS-Beschreibung ein Gesamtdrehimpuls  $J$  zugeordnet werden, dementsprechend existieren  $2J + 1$  magnetische Unterzustände, deren Quantenzahl  $M$  von  $-J, \dots, 0, \dots, J$  reicht. Die letztlich zur Polarisation der Atome führende Eigenschaft ist, dass bei der Anregung der Atome durch Licht die Polarisation des

Lichtes über die Änderung der magnetischen Quantenzahl  $\Delta M$  beim Übergang vom Ausgangs- in den angeregten Zustand entscheidet<sup>§</sup>:

- $\Delta M = -1$  für linkszirkuläre Polarisation
- $\Delta M = 0$  für lineare Polarisation
- $\Delta M = 1$  für rechtszirkuläre Polarisation

Beim Zerfall der Atome treten induzierte und spontane Emission auf. Die induzierte Emission führt das Atom wieder in den selben magnetischen Grundzustand zurück, von dem es gestartet war. Die spontane Emission erlaubt jedoch einen Zerfall in magnetische Unterzustände, deren Quantenzahl sich ebenfalls wie bei der Anregung um -1, 0, 1 von der Quantenzahl des magnetischen Zustandes unterscheidet, in dem sich das Atom im angeregten Zustand befand. Für diese Übergänge lassen sich die Übergangs-Wahrscheinlichkeiten berechnen. Beispielsweise sei hier ein Atom beschrieben, dass sich zu Beginn des Pumpprozesses im magnetischen Unterzustand  $M = 1$  befand und mit rechtszirkular polarisiertem Licht bestrahlt wird. Die Anregung führt das Atom in den Unterzustand  $M' = 2$ , der anschließende spontane Zerfall in  $M = 1, 2, 3$ . Fällt es in den Zustand  $M = 1$  zurück, kann es aber dann im nächsten Anregungs-Zerfalls-Zyklus in die Zustände  $M = 2, 3$  gelangen. Es ist also deutlich erkennbar, dass beim optischen Pumpen rechtszirkular polarisiertes Laserlicht alle Atome in den Zustand mit maximaler magnetischer Quantenzahl treibt; dagegen linkszirkuläres zur minimalen Quantenzahl. Bei linearer Polarisation ist das Ergebnis nicht so eindeutig und hängt mehr von den individuellen Übergangswahrscheinlichkeiten ab. Im Ergebnis zeigt sich aber genau der erwartete Effekt, nämlich die Aufhebung der Gleichverteilung der Atome auf die magnetischen Unterzustände, was wie oben beschrieben einer räumlichen Ausrichtung entspricht (Bild 1.3). Diese kurze Beschreibung soll auch nur das Prinzip verdeutlichen, sie erspart nicht die detaillierte Simulation des Pumpprozesses, die mit Hilfe von Ratengleichungen für die induzierten und spontanen Übergänge durchgeführt werden kann.

Mit diesen Ausführungen soll die Phänomenologie des hier bearbeiteten Themas "Dichroismus", also die Änderung des Ionisations-Wirkungsquerschnittes für unterschiedlich räumlich präparierte Atome in Abhängigkeit von der konkret betrachteten Photolinie und verschiedenen Energien der ionisierenden Strahlung, abgeschlossen und im folgenden Abschnitt eine mehr mathematisch fundierte Betrachtung erarbeitet werden.

---

<sup>§</sup>Die Polarisation entscheidet auch über die Lage der Quantisierungsachse für die magnetische Quantenzahl, bei rechtszirkularem Licht in Richtung der Laserstrahlung, analog bei linkszirkulärer entgegen der Lichtrichtung, bei linearer Polarisation in Richtung der Laserpolarisation selbst.



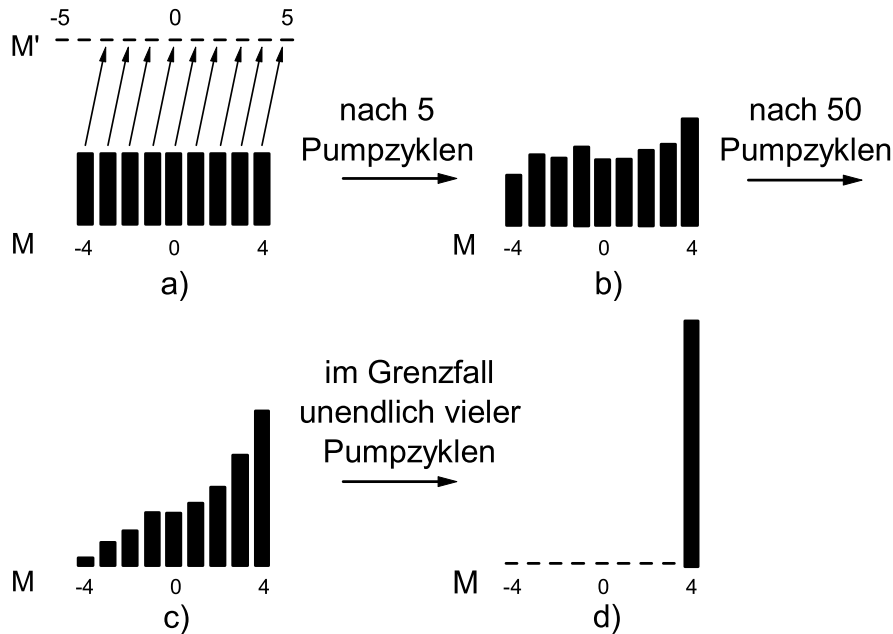


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung des optischen Pumpvorgangs am Beispiel von Eisen, Gesamtdrehimpuls  $J = 4$  im Grund- und  $J = 5$  im angeregten Zustand. Daher gibt es im Grundzustand 9  $M$ -Unterzustände, im angeregten Zustand 11, die alle energetisch entartet sind. Im Teilbild a) besteht eine Gleichverteilung der Atome auf die 9  $M$ -Unterzustände, wie sie vor dem Pumpprozess erwartet wird. Dann setzt das optische Pumpen mit rechtszirkular polarisiertem Licht ein, dargestellt durch die Pfeile mit  $\Delta M = 1$ . Die weiteren Teilbilder b), c) und d) zeigen schematisch die Verteilung der Atome auf die  $M$ -Zustände nach jeweils 5, 50 und unendlich vielen Pumpzyklen. Ein Pumpzyklus ist dabei eine Anregung mit rechtszirkular polarisiertem Licht und ein nachfolgender spontaner Zerfall. Bei wenigen Zyklen (b)) ist die zufällige Verteilung aufgrund der Übergangs-Wahrscheinlichkeiten beim spontanen Zerfall für  $\Delta M = -1, 0, 1$  noch deutlich erkennbar, verschwindet aber mehr und mehr bei weiteren Pumpzyklen. Im Teilbild c) ist die Situation nach 50 Zyklen dargestellt, einer Anzahl, die den tatsächlichen später beschriebenen experimentellen Verhältnissen entspricht. Nach unendlich vielen Zyklen (d)) befinden sich alle Atome im Zustand mit der höchsten Quantenzahl, wenn keine depolarisierenden Effekte wie Stöße auftreten.

## 1.2 Photoelektronenspektroskopie und Dichroismus - mathematische Grundlagen

Der zuerst zu behandelnde grundlegende Prozess ist die direkte Photoionisation, die sich formal schreiben lässt als:

$$\gamma_0 J_0 + h\nu \rightarrow [\gamma_f J_f + Elj]J \quad (1.1)$$

Es entsteht also aus dem Atom, dass durch die Quantenzahlen  $\gamma_0$  und  $J_0$  charakterisiert ist, und dem Photon der Synchrotronstrahlung  $h\nu$  ein Ion mit den Quantenzahlen des sich einstellenden Endzustandes  $\gamma_f$  und  $J_f$  und ein Photoelektron mit der kinetischen Energie  $E$  und den Drehimpulszuständen  $l$  und  $j$ . Die Drehimpulse  $J_f$  und  $j$  koppeln zum Gesamtdrehimpuls der Reaktionsprodukte  $J$ . Da hier nur die erste Ordnung der Multipolentwicklung der diesem Prozess zugrunde liegenden Wechselwirkung zwischen Atom und Photon (sog. Dipolnäherung) berücksichtigt wird, gilt für die Gesamtdrehimpulse des Anfangszustandes  $J_0$  und des Endzustandes  $J$  die Auswahlregel:

$$J = J_0 - 1, J_0, J_0 + 1 \quad (1.2)$$

Die Winkelverteilung der ausgesendeten Photoelektronen bezüglich der Polarisation der Synchrotronstrahlung ist das Fundament für das Verständnis des Dichroismus. Die Photoelektronen werden dabei in einem Spektrometer mit einer Wahrscheinlichkeit  $p$  registriert, wenn sie in den Akzeptanz-Raumwinkel des Spektrometers  $\Omega_{Spek}$  emittiert werden. Dann ist die Zählrate  $Z$  der gemessenen Elektronen pro Zeit proportional:

$$Z \sim p I \Omega_{Spek} \frac{d\sigma}{d\Omega}(n_{Fe}) \quad (1.3)$$

Dabei ist  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  der winkelaufgelöste Wirkungsquerschnitt der Photoionisation,  $n_{Fe}$  die Teilchendichte im Wechselwirkungsvolumen und  $I$  die Intensität der ionisierenden Strahlung. An dieser Formel wird die experimentelle Herausforderung erkennbar, da während der Messung die Größen  $p$ ,  $I$  und die in den Wirkungsquerschnitt integrierte Teilchendichte der Eisen-Atome konstant gehalten werden müssen, um kleine Änderungen beim Wirkungsquerschnitt aufgrund der unterschiedlichen Polarisation der Eisen-Atome messen zu können. Der differentielle Wirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  wird aus dem Dichtematrix-Formalismus [22] hergeleitet, die Vorgehensweise ist dabei ausführlich in [23] beschrieben und diskutiert worden. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{\nu n_{Fe}}{\sqrt{2J_0 + 1}} \sum_{k_0 k k_\gamma} A_{k_0 0} B_{k_0 k k_\gamma} F_{k_0 k k_\gamma} \quad (1.4)$$

In den Proportionalitätsfaktor gehen Naturkonstanten abhängig vom gewählten Einheitensystem ein. Die Summation läuft über alle Zahlentripel  $k_0, k, k_\gamma$  aus natürlichen Zahlen. Die Anzahl der nicht-verschwindenden Summanden wird aber aufgrund von 3J-, 6J- und 9J-Symbolen, die in den Faktoren enthalten sind und von diesen natürlichen Zahlen abhängen, auf eine endliche Anzahl begrenzt.  $k$  gibt dabei die Ordnung des Multipolmomentes der Wellenfunktion des auslaufenden Photoelektrons an,  $k_\gamma$  bestimmt die Ordnung des Multipolmomentes des ionisierenden Photons und  $A_{k_0 0}$  beschreibt das normierte Moment der Multipolentwicklung der Besetzungsverteilung der magnetischen Unterzustände  $M$  im Grundzustand. Damit wird ersichtlich, dass diese Formel nicht für ein einzelnes Atom gilt, sondern nur für ein Ensemble gleichartiger Atome. Der Index  $k_0$  beschränkt die höchste zu berücksichtigende Ordnung auf:

$$0 \leq k_0 \leq 2J_0 \quad (1.5)$$

Die  $F_{k_0 k k_\gamma}$  werden als Geometriefaktoren bezeichnet und enthalten die beteiligten Winkel zwischen Detektionsrichtung der Photoelektronen und Polarisation der ionisierenden Synchrotronstrahlung (siehe Bild 1.6). Ebenso sind darin die Strahlrichtung und Polarisation der die Eisen-Atome polarisierenden Laserstrahlung sowie die Umrechnung der magnetischen Unterzustände  $M$  des Drehimpulses vom atomfesten System ins Laborsystem enthalten. Unterschiedliche Laserpolarisationen erzeugen also unterschiedliche Geometriefaktoren und damit unterschiedliche Wirkungsquerschnitte. Die Differenz zweier Photoelektronenspektren jeweils erzeugt von Atomen, die mit unterschiedlicher Laserpolarisation optisch gepumpt wurden, verschwindet deshalb nicht, sondern ist genau das sogenannte Dichroisspektrum. Die Faktoren  $F_{k_0 k k_\gamma}$  wurden aus der Arbeit Wernet [3] übernommen, da dort exakt die gleiche geometrische Versuchsanordnung verwendet wurde. Insbesondere sind sie nicht vom untersuchten Element abhängig.

Die Parameter  $B_{k_0 k k_\gamma}$  enthalten die Dipolmatrixelemente des Überganges. In ihnen steckt die gesamte Abhängigkeit von den Quantenzahlen des ionischen Endzustandes und daher auch von der Energie  $E_f$ . In dieser Arbeit werden feinstruktur-aufgelöste Messungen betrachtet, so dass die Abhängigkeit der  $B_{k_0 k k_\gamma}$ -Parameter von  $J_f$  zur korrekten Beschreibung der Messergebnisse berücksichtigt werden muss. Über den Zusammenhang

$$E = h\nu - (E_f(J_f) - E_0(J_0)) \quad (1.6)$$

überträgt sich daher die Abhängigkeit der  $B_{k_0 k k_\gamma}$  von der Energie  $E_f$  auf den Wirkungsquerschnitt und damit die Zahl der erzeugten Photoelektronen mit der kinetischen Energie  $E$ , es entsteht das zu messende Spektrum mit charakteristischen Linien. Die  $B_{k_0 k k_\gamma}$  werden deshalb auch als dynamische Parameter bezeichnet. Sie können aus einer selbst-konsistenten Hartree-Fock Rechnung für den Grund- und den ionischen Endzustand bestimmt werden. Auf eine

Einführung der dynamischen Asymmetrieparameter  $\beta_{k_0 k k_\gamma}$ , wie es in früheren Arbeiten gemacht wurde [3, 5], wird hier verzichtet, da sie nur zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zu Formeln dienen, die in der Literatur zur Photoelektronenspektroskopie ausgerichteter Targets häufig verwendet werden.

Bei Kenntnis der Multipolmomente  $A_{k_0 0}$  der atomaren Polarisation, mit deren Bestimmung sich der nächste Abschnitt beschäftigt, ist daher durch die Dichroismusmessungen eine Überprüfung der Berechnung der dynamischen Parameter möglich, was ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist.

### 1.3 Laserpolarisation atomaren Eisens

Die Schlüsselkomponente des Experiments ist das optische Pumpen mit Hilfe von Laserstrahlung, auch als Laserpolarisation bezeichnet<sup>¶</sup>. Es nutzt die Mehrfach-Anregung in einem Zwei-Niveau System mit entarteten magnetischen Unterzuständen  $M$ . Die Anregung, die je nach Polarisation des Lasers ( $\Delta M = 0$  für lineare Polarisation,  $\Delta M = 1$  für rechtszirkulare, bzw.  $\Delta M = -1$  für linkszirkulare Polarisation) unterschiedlich gerichtet ist, steht in Konkurrenz zur spontanen Emission, bei der  $\Delta M = -1, 0$  und  $1$  möglich ist. Mehrfaches Anregen führt damit zu einer ungleichen Verteilung der Atome auf die magnetischen Unterzustände, die von der Wahrscheinlichkeit der einzelnen spontanen Emissionen abhängt und mit Hilfe von Ratengleichungen simuliert werden kann [1].

Eisen hat mit der Ordnungszahl 26 einen Platz bei den 3d-Elementen, also den Elementen die erst nach der Vollbesetzung der 4s-Schale sukzessive die 3d-Schale füllen. Die Elektronenkonfiguration ist:

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

Aus dieser Konfiguration folgt mit Hilfe der Hund'schen Regeln die  $LSJ$ -Beschreibung für den Grundzustand eines freien Eisen-Atoms:

- Spin  $S = 2$ , Bahndrehimpuls  $L = 2$ , Gesamtdrehimpuls  $J = 4$ , spektroskopische Notation  $^5D_4$

Daher hat Eisen aufgrund der Spin-Bahn Wechselwirkung im Grundzustand eine Feinstruktur. Die Energiedifferenzen der einzelnen Feinstruktur-Terme zeigt Tabelle 1.1 zusammen mit der daraus resultierenden thermischen Verteilung der Besetzung der einzelnen Terme entsprechend einer Boltzmann-Verteilung bei der Temperatur des Schmelzpunktes von 1811 K. Unter der Annahme, dass sich

---

<sup>¶</sup>Nicht zu verwechseln mit der Polarisation des Lasers, bei der die Richtung des elektrischen Feldvektors gemeint ist.

Feinstruktur Zustand	Energie in $\text{cm}^{-1}$	relative Besetzung in %
$^5D_4$	0	47,8
$^5D_3$	415,93	26,7
$^5D_2$	704,00	15,2
$^5D_1$	888,13	7,9
$^5D_0$	978,07	2,4

Tabelle 1.1: Feinstruktur-Zustände und Energieaufspaltung durch Spin-Bahn Wechselwirkung im Grundzustand von Eisen. Die relative Besetzung ergibt sich aus einer Boltzmann-Verteilung für die Temperatur des Schmelzpunktes von 1811 K.

der Strahl aus Eisen-Atomen aus einer Schmelze dieser Temperatur bildet und die Atome auf dem Weg zum Untersuchungsvolumen keinen Wechselwirkungen untereinander unterliegen, reproduziert sich diese Verteilung der Termbesetzung im gemessenen Photoelektronenspektrum. Es ist demnach die Addition von Spektren aus den Gesamtdrehimpulsen  $J = 0, 1 \dots 4$  des Grundzustandes, jeweils gewichtet mit der relativen Besetzung [24].

Um merklichen Einfluss auf die Besetzungsverteilung der magnetischen Unterebenen im Atom-Ensemble zu erzielen, ist es beim optischen Pumpen erforderlich, möglichst viele Atome anregen zu können, die dazu alle im gleichen energetischen Ausgangszustand sein müssen. Es ist daher wichtig abzuschätzen, wieviele Atome sich in diesem Zustand befinden. Neben der Feinstruktur kann noch die Isotopieverschiebung und die Hyperfeinstruktur zu unterschiedlichen Energien des Grundzustandes führen. Das natürliche Isotopengemisch enthält [25]:

- 91,8%  $^{56}\text{Fe}$ ; 5,8%  $^{54}\text{Fe}$ ; 2,1%  $^{57}\text{Fe}$ ; 0,3%  $^{58}\text{Fe}$

Das dominierende Isotop  $^{56}\text{Fe}$  hat als gg-Kern mit 26 Protonen und 30 Neutronen keinen Kernspin und demnach auch keine Hyperfeinstruktur-Aufspaltung der Energieteile. Hier zeigt sich also ein großer Vorteil für das optische Pumpen von Eisen: Abgesehen von der Feinstruktur stehen über 90% der Atome für den Pumpvorgang zur Verfügung. Werden alle Effekte berücksichtigt, ergibt sich ein Anteil pumpbarer Atome von:

$$47,8\% \text{ Feinstruktur} \times 91,8\% \text{ Isotopengemisch} = 43,9\% \quad (1.7)$$

Das Dichroismussignal kann also nur von 43,9% der Atome erzeugt werden, wogegen zum gesamten Photoelektronenspektrum natürlich alle Atome beitragen.

Als Pumpübergang kommt nur der Übergang vom Grundzustand mit der höchsten Besetzung  $^5D_4$  zum Zustand  $^5F_5$  in Frage, da nur dieser ausschließlich wieder in den Grundzustand  $^5D_4$  zerfällt und damit das für die Mehrfach-Anregung notwendige Zwei-Niveau System bildet. Die Energie dieses Überganges liegt bei  $26874 \text{ cm}^{-1}$ , die entsprechende Wellenlänge bei  $372 \text{ nm}$  im nahen UV-Bereich (Bild 1.4). Es existiert noch ein schwacher Querzerfall des  $^5F_5$  Zustandes in den  $3d^7 ({}^4F) 4s {}^5F$  Zustand, der aber nur in  $0,3\%$  aller Zerfälle erfolgt<sup>||</sup>. Vorteilhaft ist dieser Übergang zur exakten visuellen Frequenzkontrolle, da das Fluoreszenzlicht im grünen Spektralbereich liegt.

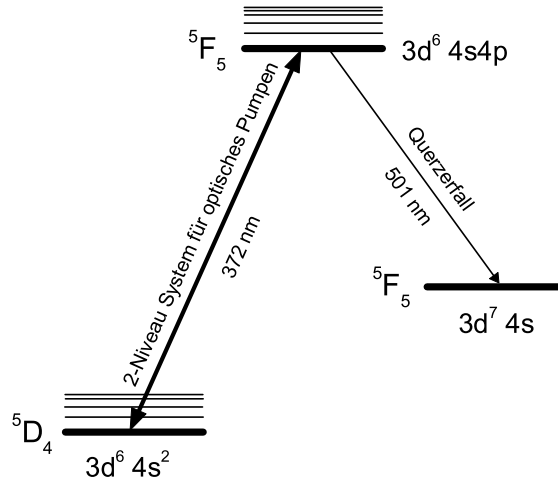


Abbildung 1.4: Schema ausgewählter Niveaus, die für das optische Pumpen im Eisen relevant sind. Die dünnen Linien oberhalb der Niveaus sollen die weiteren Feinstruktur-Zustände andeuten und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit beim Endzustand des Querzerfalls weggelassen.  $0,3\%$  der Zerfälle des angeregten Zustandes gehen in diesen Querzerfalls-Kanal. Neben den Niveaus sind die spektroskopischen Notationen von Spin, Bahn- und Gesamtdrehimpuls sowie die obersten Schalen der zugehörigen Elektronenkonfigurationen angegeben.

In Bild 1.5 ist das Schema des Pumpüberganges mit allen magnetischen Unterzuständen und den relativen Übergangswahrscheinlichkeiten dargestellt. Die Simulation der sich beim optischen Pumpen ergebenden Verteilung wird auch

<sup>||</sup>Aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung folgt damit, dass bei 46 Anregungen (siehe folgende Absätze) ein Anteil von ca.  $14\%$  der Atome in diesen Kanal zerfallen und für das optische Pumpen nicht weiter zur Verfügung stehen.

Laserpolarisation	$A_{10}$	$A_{20}$	$A_{30}$	$A_{40}$	$A_{50}$	$A_{60}$	$A_{70}$	$A_{80}$
linear	0	-0,49	0	0,16	0	-0,04	0	0,01
rechtszirkular	0,55	0,20	0,05	0,04	0	0,01	0	0

Tabelle 1.2: Atomare Multipolmomente simuliert mit Hilfe von Ratengleichungen, die Absorption, spontane und induzierte Emission für jeden möglichen Übergang zwischen den magnetischen Unterzuständen des gepumpten Übergangs im Eisen berücksichtigen. Für linkszirkular polarisiertes Laserlicht kehren sich die Vorzeichen der Momente um.

hier wie in allen anderen Arbeiten dieser Gruppe zum Dichroismus mit Hilfe von Ratengleichungen vorgenommen. In den Ratengleichungen werden die Absorption, spontane und induzierte Emission aller möglichen Übergänge zwischen den einzelnen Unterzuständen jeweils mit den relativen Wahrscheinlichkeiten berücksichtigt. Für die Absorption und die induzierte Emission muss in der Simulation die Leistungsdichte der treibenden Laserstrahlung vorgegeben werden. Hier wurden experimentell ermittelte Werte eingesetzt, für die Laserleistung ein typischer Wert von 18 mW auf einem Durchmesser von 2 mm im Wechselwirkungsvolumen. Nimmt man für die Berechnung der Atomgeschwindigkeit die o. a. Verdampfungstemperatur, so ergibt sich eine Maximalzahl von 46 Übergängen, d. h. die Durchflugszeit durch das Wechselwirkungsvolumen beträgt das 46-fache der Lebensdauer des Überganges von  $\tau = 59,9$  ns [26]. Wird das in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Sonntag entwickelte Computerprogramm zur iterativen Anwendung der Übergangsraten mit diesen Eingabewerten gespeist, ergeben sich als Durchschnittswerte über alle Iterationsschritte die in der Tabelle 1.2 angegebenen atomaren Multipolmomente. Der Durchschnittswert ist der Mittelwert der Momente aus den Werten, die sich nach jedem Iterationsschritt bis zur Maximalzahl von 50 simulierten Schritten ergeben. Für die Berechnung der theoretischen Dichroismussignale wurden diese Durchschnittswerte herangezogen, da die registrierten Photoelektronen aus allen Bereichen des Wechselwirkungsvolumens stammen.

Eine große Unsicherheit bei der Abschätzung der Multipolmomente sind depolarisierende Effekte, die durch Wechselwirkungen und Stöße der Atome untereinander oder durch Reabsorption der spontanen Fluoreszenz unvermeidbar auftreten. In der Simulation können diese Effekte pauschal durch eine Depolarisationsrate berücksichtigt werden, die als Vielfaches der Lebensdauer eingegeben wird. Als bisher sinnvollste Abschätzung hat sich ein Wert von 0,17 herausgestellt, der auch erstmals in der Arbeit von Dickow [27] experimentell überprüft und bestätigt wurde. Hingegen ist die Abhängigkeit der Multipolmomente von Schwankungen der Laserleistung vernachlässigbar.

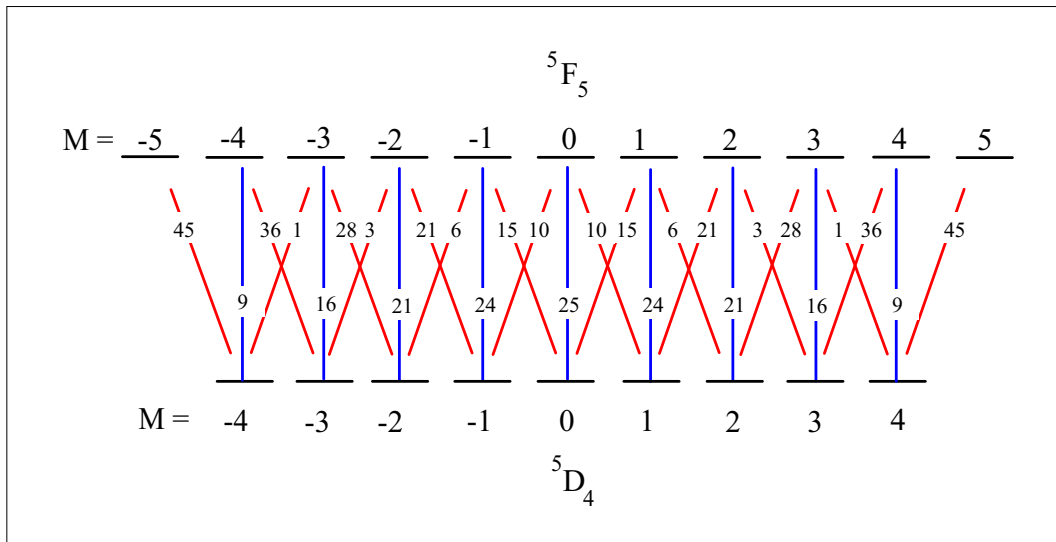


Abbildung 1.5: Schema der möglichen Übergänge zwischen magnetischen Unterzuständen des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^5F_5$ -Überganges mit Angabe der jeweiligen relativen Übergangs-Wahrscheinlichkeiten. Gerade Striche deuten  $\Delta M = 0$ , schräge Striche  $\Delta M = \pm 1$  an.



## 1.4 Dichroismus bei zirkular polarisierter Anregung - LMDAD

Die zirkulare Polarisation der Laserstrahlung führt beim optischen Pumpen zu einer Orientierung der atomaren Drehimpulse, d. h. der Schwerpunkt der Besetzung der magnetischen Unterzustände  $M$  liegt nicht bei Null. Insbesondere unterscheiden sich die resultierenden Verteilungen zwischen links- und rechtszirkularem Laserlicht und damit hängen auch die Photoelektronenspektren von der Art der zirkularen Laserpolarisation ab. Das Differenzspektrum ist ein Dichroismussignal und wird auch als LMDAD bezeichnet. Die Abkürzung LMDAD heißt linear magnetic dichroism in the angular distribution. "Linear" bezieht sich dabei auf die lineare Polarisation der Synchrotronstrahlung, "magnetic" auf die magnetische Orientierung und "angular distribution" soll andeuten, dass dieser Dichroismus nur in winkelaufgelösten Messungen auftritt. Auch die theoretische Beschreibung sagt eine Differenz der Photoelektronenspektren für links- bzw. rechtszirkulares Laserlicht voraus, da die Geometriefaktoren davon abhängen\*\*. Für das LMDAD-Spektrum ergibt sich nach Einsetzen der für diese Polarisationsarten relevanten Geometriefaktoren in die Gleichung 1.3 für die Zählraten  $Z$  der folgende Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \text{LMDAD} &= Z(\text{rechtszirkularer Polarisation}) - Z(\text{linkszirkularer Polarisation}) \\ &= K_{\nu,t} A_{10} \sqrt{\frac{40}{3}} i B_{122} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Die wichtigsten Voraussetzungen und Konsequenzen aus der kurzen Herleitung der endgültigen Formel sind:

- Für die atomare Polarisation wurde nur die erste Ordnung  $A_{10}$  berücksichtigt. Die höheren Ordnungen wurden für diese Formel vernachlässigt, werden jedoch im letzten Abschnitt dieses Kapitels gesondert behandelt.
- Die oben in den Gleichungen 1.3 und 1.4 beschriebenen experimentellen Parameter wurden nun alle in eine Konstante  $K_{\nu,t}$  integriert. Bei der Zusammenfassung der Differenz muss natürlich davon ausgegangen werden, dass  $K_{\nu,t}$  tatsächlich konstant ist. Diese schnell formulierte mathematisch-theoretische Voraussetzung zu gewährleisten, ist die wesentliche Herausforderung des experimentellen Aufbaus aber auch der nachfolgenden Auswertung. An dieser Stelle soll deshalb nur kurz erwähnt werden, dass zum

---

\*\*Bei genauer Betrachtung zeigt sich, dass es die atomaren Multipolmomente sind, die beim Wechsel von links- zu rechtszirkularer Strahlung ihr Vorzeichen wechseln. Sie werden hier jedoch undefiniert, so dass sie immer gleiches Vorzeichen haben, der Vorzeichenwechsel wird dagegen bei den Geometriefaktoren berücksichtigt.

Beispiel die stete Abnahme der Zahl der ionisierenden Photonen und der Eisen-Atome kompensiert werden muss.

- Bei der Berechnung der dynamischen Parameter zeigt sich, dass alle  $B_{k_0 k k_\gamma}$  mit ungeraden  $k_0$  rein imaginäre Zahlen sind, genauso wie die Geometriefaktoren mit ungeradem  $k_0$ . Im Ergebnis ergibt sich daher wieder eine reelle Zahl.
- Der Faktor  $\sqrt{\frac{40}{3}}$  wurde nicht in die Konstante  $K_{\nu,t}$  integriert, damit dieselbe Konstante auch für den im nächsten Abschnitt folgenden Linearen Dichroismus LD verwendet werden kann.
- Der LMDAD in erster Ordnung der atomaren Polarisierung wird vom dynamischen Parameter  $B_{122}$  bestimmt.

Formel 1.8 erlaubt demnach die näherungsweise Interpretation bzw. Vorhersage der Messergebnisse des LMDAD, bis auf die für alle Dichroismusmessungen identische Konstante  $K_{\nu,t}$ , die an die gemessenen Kurven angepasst werden muss. In allen früheren Arbeiten dieser Arbeitsgruppe zum Dichroismus wurde ein normierter Dichroismus eingeführt, um diese Konstante zu eliminieren. Darauf wird hier verzichtet, da der normierte Dichroismus aufgrund seiner großen Messunsicherheiten, die durch das Dividieren durch u. U. sehr kleine Zahlen zustande kommen, sowieso dann nicht mehr zur Auswertung benutzt wurde. Außerdem entsteht das Dichroismussignal nicht aus dem gesamten Photoelektronensignal, da dieses eine gewichtete Summe aller Spektren aus den feinstruktur-aufgespaltenen Anfangszuständen ist, das optische Pumpen aber nur den Grundzustand polarisiert.

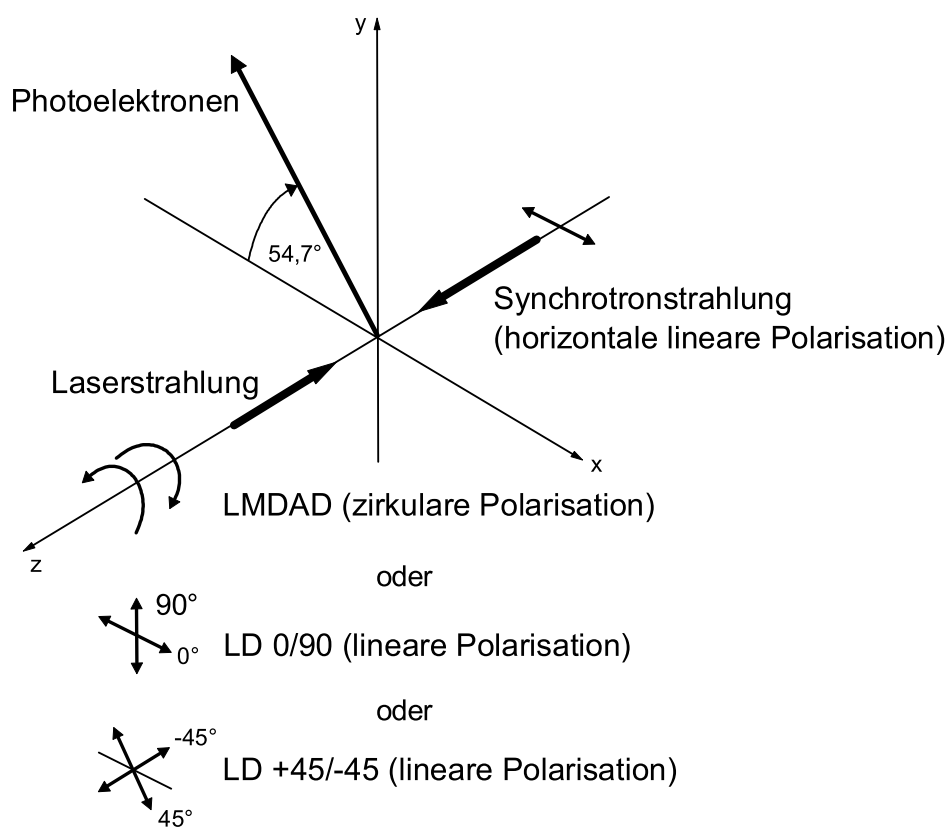


Abbildung 1.6: Geometrie und Definition der Winkel für die verschiedenen möglichen Arten des Dichroismus. Die Photoelektronen werden im magischen Winkel zur linearen Polarisation der ionisierenden Synchrotronstrahlung detektiert.

## 1.5 Dichroismus bei linear polarisierter Anregung - LD

Optisches Pumpen der Eisen-Atome mit linearem Laserlicht führt zu einer Ausrichtung, d. h. zu einer Nichtgleichverteilung der Atome auf die magnetischen Unterzustände  $M$ , bei der aber der Schwerpunkt der Verteilung bei Null verbleibt. Im Gegensatz zum LMDAD besteht hier noch der Freiheitsgrad, die Polarisationsrichtung des Lasers in beliebigen Winkeln zur Polarisation der ionisierenden Synchrotronstrahlung einzustellen. Auch in diesem Fall reagieren nur die Geometriefaktoren  $F_{k_0 k k_\gamma}$  auf den Winkel zwischen beiden Polarisierungen. Es zeigt sich, dass sich die Differenzen der Photoelektronenspektren und damit die Messung des Linearen Dichroismus (LD) in zwei unabhängige Teile separieren lassen, wenn als Winkel zwischen den Polarisierungen der Synchrotron- und Laserstrahlung  $-45^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $90^\circ$  verwendet und folgende Differenzen der Zählraten  $Z$  der Photoelektronensignale gebildet werden:

- $\text{LD}0/90 = Z(0^\circ) - Z(90^\circ)$
- $\text{LD}+45/-45 = Z(45^\circ) - Z(-45^\circ)$

Damit ergibt sich folgender Zusammenhang mit den dynamischen Parametern, wenn ebenfalls nur die erste nichtverschwindende Ordnung der atomaren Multipolmomente  $A_{20}$  berücksichtigt wird:

$$\begin{aligned} \text{LD } 0/90 = K_{\nu,t} A_{20} & \left( -\sqrt{\frac{5}{12}} B_{220} - \sqrt{\frac{15}{2}} B_{202} + \sqrt{\frac{25}{21}} B_{222} \right. \\ & \left. - \sqrt{\frac{73205}{12096}} B_{242} \right) \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\text{LD } 45/-45 = K_{\nu,t} A_{20} \left( -\sqrt{\frac{10}{3}} B_{220} - \sqrt{\frac{50}{21}} B_{222} - \sqrt{\frac{250}{189}} B_{242} \right) \quad (1.10)$$

Die Vorfaktoren wurden so gewählt, dass sich bei allen drei Dichroismussignalen LMDAD, LD0/90 und LD+45/-45 die gleiche Konstante  $K_{\nu,t}$  ergibt, womit die Vergleichbarkeit der Einzelmessungen gewährleistet ist.

## 1.6 Einfluss höherer Multipolordnungen

In den bisherigen Formeln wurden nur die Ordnungen der Multipolmomente der atomaren Polarisation  $A_{10}$  und  $A_{20}$  berücksichtigt. Wie sich aus den Simu-

lationen der Verteilungen mit Hilfe von Ratengleichungen ablesen lässt, sind die weiteren Multipolmomente aber durchaus in der gleichen Größenordnung, erreichen in Einzelfällen sogar ca. 1/3 des Wertes der ersten nichtverschwindenden Ordnung. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Einfluss dieser Ordnungen nicht ohne weiteres vernachlässigt werden sollte. Eine genauere Abschätzung ist möglich, wenn die o. a. Formeln für die Dichroismussignale LMDAD, LD0/90 und LD+45/-45 um die nächste noch nicht berücksichtigte und nicht verschwindende Ordnung (in den folgenden Formeln mit HO abgekürzt) erweitert werden. Dazu ist die Auswertung der höheren Ordnungen der Geometriefaktoren notwendig, was eine zeitraubende aber nur einmal durchzuführende Tätigkeit ist. Im einzelnen werden dann:

$$\text{LMDAD}_{\text{HO}} = \text{LMDAD} + K_{\nu,t} A_{30} \left( \sqrt{\frac{10}{3}} i B_{322} - \sqrt{\frac{25}{3}} i B_{342} \right) \quad (1.11)$$

$$\begin{aligned} \text{LD0/90}_{\text{HO}} = \text{LD0/90} + K_{\nu,t} A_{40} & \left( -\sqrt{\frac{25}{192}} B_{440} \right. \\ & \left. - \sqrt{\frac{125}{336}} B_{422} + \sqrt{\frac{625}{1848}} B_{442} + \sqrt{\frac{75}{88}} B_{462} \right) \end{aligned} \quad (1.12)$$

$$\begin{aligned} \text{LD45/-45}_{\text{HO}} = \text{LD45/-45} + K_{\nu,t} A_{40} & \left( -\sqrt{\frac{25}{24}} B_{440} \right. \\ & \left. + \sqrt{\frac{625}{56}} B_{422} + \sqrt{\frac{75}{1232}} B_{442} \right) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Das Vernachlässigen der weiteren noch nicht berücksichtigten (und nicht verschwindenden) Ordnungen  $A_{50}$  und  $A_{70}$  beim LMDAD bzw.  $A_{60}$  und  $A_{80}$  beim LD0/90 und LD+45/-45 ist hingegen aufgrund der sehr kleinen atomaren Momente ohne weiteres gerechtfertigt. Wird von der Gleichheit der Größenordnung aller dynamischer Parameter  $B_{k_0 k k_\gamma}$  ausgegangen, so ergibt sich beim LD+45/-45 der größte relative Anteil der weiteren Ordnung gegenüber der bisher nur berücksichtigten ersten von ca. 18%. Dieser Wert unterstreicht die Bedeutung, den Einfluss der höheren Ordnungen zu überprüfen. Eine genaue Aussage darüber wird in der Auswertung diskutiert, wenn das Dichroismus-signal mit Hilfe der Rechnung für die dynamischen Parameter mit und ohne Berücksichtigung von  $B_{440}$ ,  $B_{422}$ ,  $B_{442}$  und  $B_{462}$  verglichen wird.



## Kapitel 2

# Experimenteller Aufbau und Messung

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Größen und Formeln erlauben die theoretische Vorhersage des zu erwartenden Dichroismussignals. Nun wird die experimentelle Anordnung beschrieben, die die Messung dieses Signals ermöglicht. Auch zu diesem Aspekt ist in den früheren Arbeiten schon sehr viel an Vorleistung erbracht worden; der in dieser Arbeit verwendete Aufbau unterscheidet sich nur in wenigen Punkten von dem Prinzip-Aufbau, der im ersten Abschnitt dieses Kapitels kurz dargestellt wird. Das wichtigste neue Element des experimentellen Aufbaus ist die Frequenzverdopplung der anregenden Laserstrahlung in einem externen Resonator, der Teil des gesamten Lasersystems ist, das in einem eigenen Abschnitt beschrieben wird.

Alle hier beschriebenen Experimente am Eisen wurden am Hamburger Synchrotronlabor HASYLAB des Deutschen Elektronensynchrotron DESY durchgeführt. Dort wird der Positronen-Speicherring DORIS betrieben, der diverse Messplätze mit Synchrotronstrahlung aus Umlenkmagneten, Wiggeln und Undulatoren speist.

### 2.1 Komponenten des Aufbaus

Die gesamte Anordnung des Experimentes ist im Bild 2.1 dargestellt. In der Vakuumkammer wird ein Strahl aus Eisen-Atomen erzeugt. Dieser Strahl wird mit einem Laserstrahl, der in seiner Frequenz exakt auf einen zum optischen Pumpen geeigneten atomaren Übergang im Eisen abgestimmt ist, und dem Synchrotronlicht gekreuzt, so dass ein gemeinsames Wechselwirkungsvolumen entsteht. Der Laser polarisiert die Atome durch optisches Pumpen, das Synchrotronlicht im VUV-Spektralbereich ionisiert sie. Die dabei entstehenden Photoelektronen

werden im Elektronenspektrometer mit ihrer individuellen kinetischen Energie registriert. Diese komplexe experimentelle Gesamt-Anordnung kann in mehrere Einzelkomponenten untergliedert werden.

### **Synchrotronstrahlungs-Messplatz**

Die Synchrotronstrahlung wird im Undulator BW3 [28] erzeugt. Dieser Undulator hat mehrere Magnetstrukturen, die unterschiedliche Energiebereiche abdecken. Für dieses Experiment wurde die Struktur I gewählt, mit der Energien von 15 eV bis ca. 600 eV abhängig von dem vom Nutzer einstellbaren Polschuhabstand erreicht werden können. In einem Monochromator des Typs SX700 von ZEISS wird diese Strahlung spektral zerlegt und eine ebenfalls vom Nutzer eingestellte Photonenenergie transmittiert und damit dem Experiment zugeführt. Der Photonenfluss beträgt ca.  $10^{12}$ - $10^{13}$  Photonen pro Sekunde bei einer Auflösung von ca. 0,1% der Photonenenergie, die mit Hilfe eines variablen Austrittsspalt zu Lasten des Photonenflusses erhöht werden kann. Für die Messungen des Dichroismus wurde aber der volle Photonenfluss bei "offenem" Spalt (was einer Einstellung von 40 Skalenteilen an der Einstellschraube bedeutet) genutzt, so dass sich beispielsweise bei der oft verwendeten Anregungsenergie von 125 eV eine Auflösung des Monochromators von ca. 0,1 eV ergibt.

Die Synchrotronstrahlung ist linear horizontal polarisiert und gibt damit eine für die theoretische Beschreibung wichtige Achse des Koordinatensystems vor.

### **Vakuumsystem**

Für das Experiment waren zur Ionisation der 3p-Schale des Eisens Photonenenergien notwendig, die sich im Bereich zwischen 90 eV und 165 eV und damit im VUV-Bereich befinden. Daher muss sich der gesamte Synchrotronstrahlungsweg im Vakuum befinden. Bis zum Beamline-Abschluss wird das Pumpensystem von HASYLAB zur Verfügung gestellt, das mit Hilfe von Ionen-Getter Pumpen ein Vakuum von ca.  $10^{-10}$  mbar erreicht. In der Experimentierkammer, in der sich der Atomstrahlofen und das Elektronenspektrometer befinden, herrscht ein Druck von ca.  $10^{-6}$  mbar, der von zwei Turbomolekularpumpen erzeugt wird. Deshalb ist es erforderlich zwischen Kammer und Beamline-Abschluss eine Druckstufe zu installieren, die separat von einer weiteren Turbomolekularpumpe auf einen Druck von ca.  $10^{-8}$  mbar evakuiert wird. Zum Schutz des Beamline- und Speicherring-Vakuums dienen zahlreiche Ventile und Klappen, die während der Datenaufnahme alle geöffnet sein müssen.

### **Atomstrahlofen**

Der Ofen, in dem das Eisen verdampft wird, ist eine Eigenentwicklung der Arbeitsgruppe (detailliert beschrieben in [29]). Für Dichroismusmessungen wird er hier erstmals eingesetzt. Es war daher noch nie erprobt worden, ob die hier



geforderte Dampfdichten-Stabilität erreicht werden kann. Das zu verdampfende Material befindet sich in einem Keramik-Einsatz, der in einem Molybdän-Tiegel steckt. Um diesen Tiegel befindet sich ein Heizdraht, der durch einen Heizstrom zum Glühen gebracht wird. Die dabei austretenden Elektronen können zusätzlich durch Anlegen einer Hochspannung bis 1 kV auf den Tiegel beschleunigt werden. Beim Auftreffen der Elektronen geben sie ihre kinetische Energie in Form von Wärme an den Tiegel ab. Durch diese Elektronenstoß-Heizung kann der Tiegel auf Temperaturen deutlich über 2000 K gebracht werden, durch die Wärmestrahlung des glühenden Heizdraht allein bis ca. 1000 K. Das Eisen liegt im Vakuum ab 1811 K als Schmelze vor, da es nicht sublimiert. Zum Abschirmen der aggressiven Eisenschmelze gegenüber dem Tiegelmaterial dient der Keramik-Einsatz. Die Austrittsöffnung des Einsatzes hat einen Durchmesser von 5 mm. Zur Erzeugung der benötigten Temperaturen wurde die Beschleunigungsspannung der Elektronenstoß-Heizung auf Werte zwischen 480 V und 500 V eingestellt. Während des Messtages wurde die Spannung erhöht, um das Nachlassen der Eisen-Dampfdichte teilweise zu kompensieren. Der sich einstellende Heizstrom lag zwischen 480 mA und 550 mA und hing empfindlich vom Strom durch den glühenden Heizdraht ab. Die Heizleistung betrug demnach zwischen 230 W und 275 W.

### Elektronenspektrometer

Alle Photoelektronenspektren wurden mit einem kommerziellen Halbkugel-Elektronenspektrometer SES200 [30] der Firma SCIENTA aufgenommen. Es wurde im magischen Winkel von  $54,7^\circ$  zur horizontalen Polarisierung der Synchrotronstrahlung aufgebaut und ausschließlich im swept-Modus bei einer Paßenergie von 50 eV und einer Breite des Spaltes vor dem Kugelanalysator von 4 mm (Stellung 900 Skt. der Einstellschraube) betrieben. In Kombination mit dem offenen Spalt des Beamline-Monochromators führt diese Spalteinstellung zu einer Auflösung der kinetischen Energie des Spektrometers von 0,262(7) eV, die anhand einer Kalibrierungsmessung mit Hilfe der extrem schmalen 5p-Photolinien von Xenon bestimmt wurde. Die mitgelieferte Software liest die in der Elektronik des Spektrometers schon vorverarbeiteten Daten der CCD-Kamera aus, bereitet sie grafisch auf und speichert sie unter vorgegebenen Dateinamen.

### Datenaufnahme

Die Datenaufnahme erfolgt in einzelnen Scans des Elektronenspektrometers über den vom Nutzer eingegebenen Bereich der kinetischen Energie der Photoelektronen. Für die Dichroismusmessungen betrug dieser Bereich 8 eV, der die relevanten Photolinien des high-spin Teils der 3p-Photoionisation enthielt; er verschob sich entsprechend der Anregungsenergie der Photonen der Synchrotronstrahlung und wurde mit einer Schrittweite von 50 meV abgetastet. Die Zählzeit der Photoelektronen betrug pro Messschritt typischerweise 1,2 s und wurde bei schwachem Signal auf 1,5 s erhöht. Mit der Vorlaufzeit des Spektro-

meters im swept-Modus ergab sich daraus die Scandauer von 6-8 Minuten.

Nach jedem Scan wurde die Laserpolarisation gewechselt, um im nächsten sofort ein Paar von zwei zusammengehörigen Scans zu erzeugen. Damit ist sichergestellt, dass die Differenz dieser beiden zeitlich nur wenige Minuten auseinanderliegenden Scans tatsächlich von der Änderung der Laserpolarisation herrührt und andere langsamere Effekte der Signalveränderung weitestgehend unterdrückt werden können. Durch diese paarweise Aufnahme kann eine sofortige Kontrolle der beiden zusammengehörenden Scans durchgeführt werden und es muss bei Eintreten eines unvorhergesehenen Ereignisses, z. B. ein plötzliches Springen der Laserfrequenz, zusätzlich nur maximal der vorangegangene Scan verworfen werden. Auf diese Weise wurden für sechs Anregungsenergien (exakte Werte: 90,3 eV; 98,9 eV; 102,9 eV; 122,6 eV; 141,9 eV; 161,5 eV) Dichroismusspektren des LMDAD, LD0/90 und LD+45/-45 aufgenommen.

### Referenzkammer

Eine separate Vakuumkammer dient zur genauen Kontrolle der Laserfrequenz, deren Erzeugung im folgenden Abschnitt behandelt wird. In der Referenzkammer befindet sich eine Apparatur zur Messung der laserinduzierten Fluoreszenz. Mit einem elektronenstoß-beheizten Atomstrahlrohr ähnlicher Bauart wie in der Experimentierkammer wird ein Strahl aus Eisen-Atomen erzeugt. Zur Reduzierung der Dopplerbreite wird der Atomstrahl durch eine Blende geführt und dahinter mit dem Laserstrahl gekreuzt, der aus dem Strahlengang zur Experimentierkammer durch eine Glasplatte als Strahlteiler ausgekoppelt wird und nur wenige Prozent der gesamten Leistung enthält. Ein Photomultiplier senkrecht zu den Ausbreitungsrichtungen von Atom- und Laserstrahl registriert die entstehenden Fluoreszenzphotonen. Über den vom Photomultiplier ausgehenden Strom besteht eine ständige Kontrolle der Laserfrequenz mit einer Genauigkeit besser als 100 MHz, die während der vielen Stunden der Datenaufnahme konstant gehalten und bei Bedarf am Steuergerät des Farbstofflasers nachgeregelt werden muss. Da nur wenige Eingriffe nötig sind, wird dieses Nachregeln ohne elektronischen Regelkreis vom Experimentator vollzogen.

### Strahlführung und Kontrolle der Laserpolarisation

Der Strahlweg des Lasers zur Experimentierkammer führt über drei Spiegel, die jeweils rechtwinklig ablenken, um eine definierte horizontale oder vertikale Polarisation des Lichts beizubehalten. Eine Linse (Brennweite  $f = 1000$  mm) ca. 2 m hinter dem Ausgang der Frequenzverdopplungs-Einheit kollimierte den Strahl auf einen Durchmesser von ca. 2 mm am Punkt der Wechselwirkung in der Experimentierkammer. Die Polarisationsrichtung wurde durch einen Fresnel-Polarisationsdreher direkt vor der Experimentierkammer eingestellt, der mit einem motorisierten Antrieb auf Drehwinkel mit einer Genauigkeit von  $1^\circ$  eingestellt werden konnte. Zur Erzeugung von zirkular polarisierter Laserstrahlung

kann zusätzlich ein  $\lambda/4$ -Plättchen mit seiner optischen Achse  $45^\circ$  zur Horizontalen geneigt hinter dem Polarisationsdreher eingesetzt werden. Dadurch war es möglich, ferngesteuert vom Messplatz aus zwischen linearer Polarisation in der Horizontalen und Vertikalen bzw. rechts- und linkszirkularem Licht zu wechseln. Das Licht tritt dann durch ein Quarzfenster in die Kammer ein. Das zur Abschirmung von Magnetfeldern um das Wechselwirkungsvolumen benutzte  $\mu$ -Metall wurde um dessen Eintrittsloch für den UV-Strahl mit einem Leuchtstoff aus Natriumsalicylat bestrichen. Damit war der UV-Strahl auf dem  $\mu$ -Metall sichtbar, wodurch eine Justiermöglichkeit für den Laser-Strahlengang in der Kammer gegeben war.

### Ein typischer Messtag

Bevor die Datenaufnahme während einer Messzeit beginnen konnte, mussten alle Geräte von Berlin nach Hamburg transportiert und dort wieder aufgebaut werden. Diese Inbetriebnahme nahm etwa eine Woche in Anspruch, in der viel durchaus auch körperlich anstrengende Arbeit zu leisten war. Die eigentliche Messzeit begann im Anschluss und dauerte zwei oder drei Wochen. Die am Ende folgende Abbauarbeit konnte dagegen in zwei Tagen abgeschlossen werden.

Der einzelne Messtag begann regelmäßig mit dem Nachfüllen des Atomstrahl-ofens. Dazu musste die Experimentierkammer belüftet, der Ofen entnommen und im allgemeinen ein neues mit Eisenkörnern gefülltes Keramikröhrchen in den Ofen eingesetzt werden. Dann konnte die Kammer wieder verschlossen und die Pumpen in Gang gesetzt werden. Die anschließende Wartezeit auf die Wiederherstellung des Vakuums wurde zur Inbetriebnahme des Lasersystems genutzt. Die Zeitdauer bis zu einer ausreichenden thermischen Stabilisierung des Resonators des Farbstofflasers betrug ca. eine Stunde, danach waren nur noch wenige Eingriffe zur Korrektur der exakten Frequenz notwendig. Der Ofen der Referenzkammer konnte gegenüber dem Ofen in der Experimentierkammer mit stark reduzierter Heizleistung betrieben werden, um ein deutliches Fluoreszenzsignal zu erhalten. Dadurch reichten zwei Füllungen für die komplette Messzeit aus.

Nachdem der für einen sicheren Betrieb des Elektronenspektrometers benötigte Druck von  $10^{-6}$  mbar in der Experimentierkammer erreicht war, wurde die Messung gestartet. Zuerst erfolgte die Aufnahme einiger Übersichtsspektren (siehe Abb. 2.4), wofür der gesamte Bereich der kinetischen Energie der entstehenden Photoelektronen abgescannt wurde. Diese Messungen erfolgten noch während der Zeit, in der ein starkes Elektronensignal vorhanden war. Leider konnte dieses nicht für die Dichrosimusmessungen verwendet werden, weil es innerhalb weniger Minuten stark abnahm. Es musste deshalb auf einen stabilen Betriebszustand des Ofens gewartet werden. Dieser war immer dann erreicht, wenn sich im kälteren oberen Teil des Keramiktiegels eine Haut aus erstarrter Eisenschmelze gebildet hatte, von der dann das weitere Eisen sehr viel langsamer

aber über Stunden im wesentlichen zeitlich konstant verdampfte. Zur Aufnahme der Dichroismusspektren wurde für jeden Messtag einzeln die benötigte Anregungsenergie der Synchrotronstrahlung sowie die Laserpolarisation (linear oder zirkular) festgelegt und im allgemeinen mit dieser Einstellung den weiteren Tag über gemessen. Da die Lage des Laserstrahls im Wechselwirkungsvolumen einen sehr entscheidenden Einfluss auf die Differenz der Spektren mit verschiedenen Laserpolarisationen hat, musste zu Beginn diese Lage täglich überprüft werden. Dazu wurden einige Testscans bei Anregungsenergien aufgenommen, bei der die Größe der Differenz und damit des Dichroismus bekannt war. Waren die vorher erreichten Differenzsignale reproduziert, folgte eine über viele Stunden dauernde gleichbleibende Aufnahme von Scans mit abwechselnden Laserpolarisationen, die nur selten von Ereignissen wie Injektionen in den DORIS-Speicherring oder Frequenzkorrekturen des Lasersystems unterbrochen wurde. Daher waren mitunter neben der ständigen Kontrolle aller Betriebsparameter zeitweise auch Aktivitäten möglich, die nicht unmittelbar mit der Datenaufnahme verbunden waren (angedeutet in Abb. 2.1). Eine sorgfältige Mitschrift der relevanten Experimentierdaten insbesondere der eingestellten Laserpolarisation war notwendig, um die eindeutige Zuordnung für die Auswertung zu ermöglichen. Beendet wurde der Messtag im allgemeinen gegen Mitternacht oder auch später aufgrund von Erschöpfung des Zwei-Mann Messteams.

Auf diese Weise sind während zwei Messzeiten im August 2000 und im Juni 2001 an 15 Messtagen die in der Auswertung im Kapitel 3.2 dargestellten Messungen entstanden. Eine dritte Messzeit im Februar 2000 diente der Vorbereitung dieses Experiments.

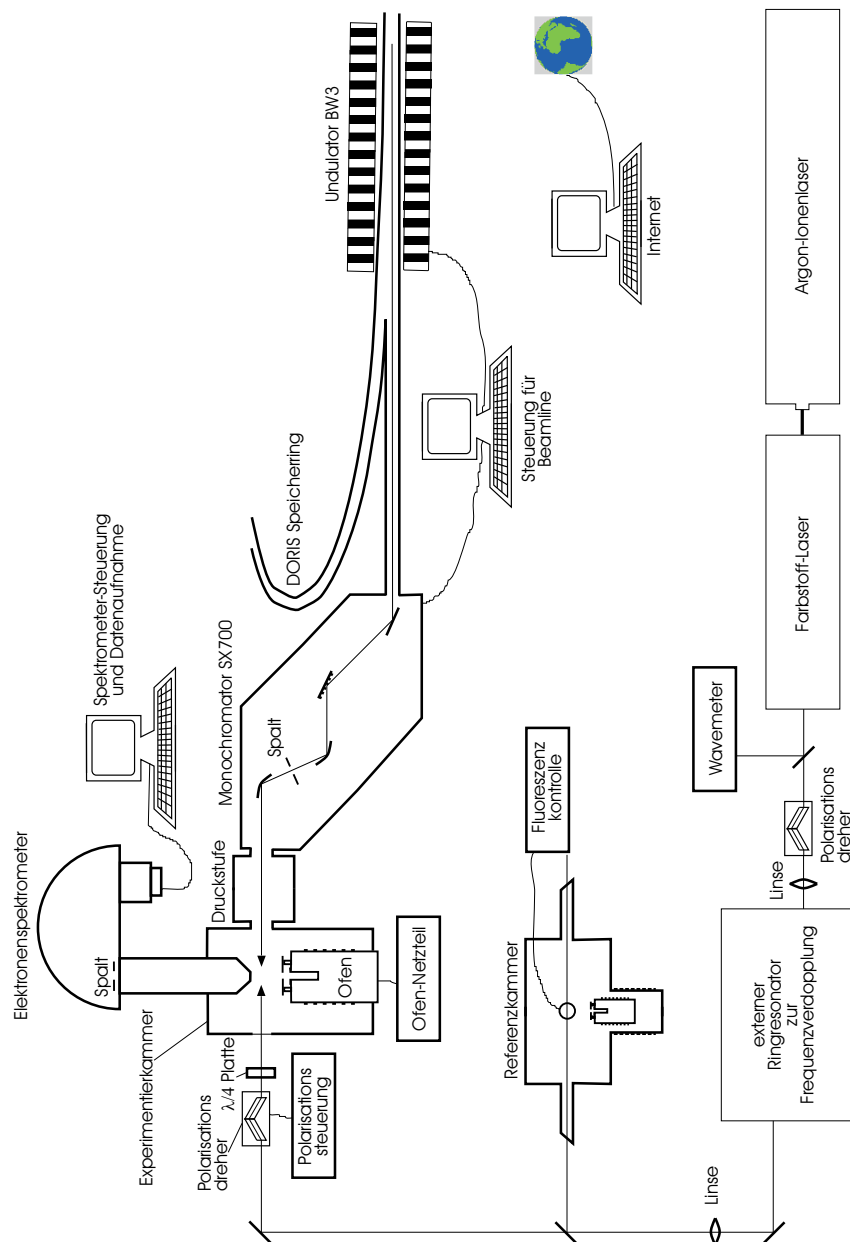


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus mit angedeutetem Speicherring DORIS, der Beamline mit dem Monochromator SX700, dem Halbkugel-Elektronenspektrometer, dem elektronenstoß-beheizten Ofen und dem Lasersystem. Die Eintrittsrichtung des Spektrometers ist hier vereinfachend in der Papierebene dargestellt, im Experiment ragte sie jedoch im magischen Winkel aus der Ebene, die von Synchrotronstrahlungs-Richtung und -Polarisation aufgespannt wird. Die Steuerung des Experimentes wurde von zwei Computern überwacht. Der Internet-Computer soll andeuten, dass es selbst bei einem komplexen Aufbau wie dem hier skizzierten Zeiten ohne ständig notwendige Eingriffe durch die Benutzer gab, in denen Ablenkung und Abwechslung willkommen war.

## 2.2 Lasersystem: Grundwelle und Frequenzverdopplung

Die wichtigste Neuerung in bezug auf frühere gleichartige Messungen stellt die für dieses Experiment erstmals verwendete Technik der Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG) kontinuierlich strahlender Laser dar. Zur Anregung des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^5F_5$ -Übergangs der Eisen-Atome wird eine Wellenlänge von 372 nm (exakt  $26874\text{ cm}^{-1}$ ) benötigt. Dieses Laserlicht im nahen ultravioletten (UV) Spektralbereich wird in einem mehrstufigen Prozess erzeugt. Am Anfang der Reihe steht ein kommerzieller frequenz-stabilsierter single-mode Farbstoffringlaser (COHERENT CR699), der von einem Argon-Ionenlaser gepumpt wird. Mit dem Farbstoff Pyridin 2 liefert dieser Ringlaser eine einstellbare Wellenlänge zwischen ca. 715 nm und 760 nm mit gauß-förmigen Strahlprofil (TEM<sub>00</sub>) und vertikaler linearer Polarisation. Für die Messungen am Eisen wurde diese Grundwelle auf 744 nm abgestimmt, die dann im zweiten Schritt in einem geeigneten Kristall frequenzverdoppelt wird. Die Auswahl des Kristallmaterials richtet sich im wesentlichen nach der Wellenlänge. Für den Spektralbereich des nahen Infrarot ist Lithium-Triborat (LBO) am besten geeignet, weil es die größte Konversionseffizienz von der Grund- in die Oberwelle erlaubt bei gleichzeitiger hervorragender optischer Qualität insbesondere bei der Transmission der Grundwelle [31]. Die Erzeugung der Oberwelle ist ein nichtlinearer optischer Prozess zweiter Ordnung. Die Intensität der Oberwelle ist daher proportional zum Quadrat der eingestrahlten Leistung.

### Externer Resonator

Bei gepulsten Lasersystemen stellt die Generierung der Oberwelle kein Problem dar, da im kurzen intensiven Laserpuls sehr hohe Intensitäten erreicht werden. Die Frequenzverdopplung kontinuierlicher Strahlung ist dagegen eine Herausforderung, da hier im besten Fall einige Hundert Milliwatt an Grundwellenleistung zur Verfügung stehen. Der richtige Weg ist hier die Verstärkung in einem Resonator. Sinn dieses Resonators ist es, mehrere Lichtumläufe zu speichern und durch konstruktive Überlagerung dieser eine Erhöhung der eingestrahlten Lichtleistung innerhalb des Resonators zu erreichen. Durch Einsatz des SHG-Kristalls im Resonator kann die erhöhte Leistung genutzt werden. Die Wahl eines ringförmigen Aufbaus ist notwendig, um die bei linearen Resonatoren unvermeidbar auftretenden Interferenzen der verschiedenen Umlaufrichtungen zu verhindern. 1995 hat die Arbeitsgruppe einen externen SHG-Resonator kommerziell erworben (WAVETRAIN, Hersteller Fa. LAS GmbH), der allerdings für die Frequenzverdopplung sichtbarer Wellenlängen im roten Spektralbereich mit dem Kristall Lithiumjodat ausgelegt war. Er wurde für dieses Experiment umgebaut, um die Verwendung von LBO im nahen Infrarot zu ermöglichen.

Charakteristische Größe für die Qualität eines Resonators ist das Verhältnis

von eingestrahelter  $I_{Ein}$  zu im Resonator zirkulierender Leistung  $I_{Ring}$ , die sog. Verstärkung  $A$  (oder Enhancement, Überhöhung):

$$A = \frac{I_{Ring}}{I_{Ein}} \quad (2.1)$$

Unter bestimmten hier gegebenen Voraussetzungen [32] kann die Verstärkung ausgedrückt werden durch die Reflektivität des Einkoppelspiegels  $R_1$  des externen Resonators und die Verluste pro Umlauf  $V$ :

$$A = \frac{1 - R_1}{(1 - \sqrt{R_1 \cdot (1 - V)})^2} \quad (2.2)$$

Die Verstärkung kann nicht größer werden als:

$$A = \frac{1}{V}, \quad (2.3)$$

sie wird dann erreicht, wenn  $V = 1 - R_1$  ist.

Eine hohe Verstärkung ist nur dann zu erwarten, wenn sich das Strahlprofil nach einem Umlauf nur wenig von dem eingestrahnten Profil unterscheidet, um auf größtmöglichem Gebiet konstruktive Interferenz zu erhalten. Die Spiegelabstände und Einfallswinkel auf den Spiegeln müssen nun so gewählt werden, dass die Reproduktion des Strahlprofils möglich ist. Dazu ist für die Konzeption des Resonators notwendig, die Entwicklung des Profils beim Durchgang durch den Resonator zu berechnen, was mit einer Matrizentechnik [33] möglich ist. Diese Berechnungstechnik für die exakte Position aller optischen Elemente eines Resonators ist in einem Software-Programm des WAVETRAIN-Herstellers implementiert, das von der Firma für die Berechnung des hier aufzubauenden freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde\*. Die daraus ermittelten genauen Positionen der Resonatorspiegel und des Kristalls wurden auf eine Schablone gezeichnet, damit die berechnete Resonatorgeometrie so genau wie möglich realisiert werden konnte.

### optische Komponenten zum Betrieb des SHG-Resonators, Bild 2.2

Eine Drehung der Polarisierung der Grundwelle aus der Vertikalen, wie sie vom Farbstofflaser ausgesendet wird, in die Horizontale für den in der horizontalen Ebene liegenden Resonator wird durch den weiterhin verwendbaren Fresnel-Polarisationsdreher erreicht.

Zur Längenstabilisierung des Resonators auf ein Vielfaches der Wellenlänge wurde die von Hänsch und Couillaud [34] vorgeschlagene Methode verwendet, nur

---

\*Der Autor dieser Arbeit war an der Entwicklung dieser Software maßgeblich beteiligt.

die zur Polarisationsdetektion erforderliche  $\lambda/4$ -Platte musste getauscht werden.

Ein wesentlicher Punkt für die korrekte Funktion des externen Resonators ist die richtige Anpassung des Strahlprofils des Farbstofflasers, das sogenannte mode-matching. Aus der Berechnung der Geometrie folgt, welches Strahlprofil vom externen Resonator nach einem Umlauf exakt reproduziert wird. Auf genau dieses Profil muss das des Farbstofflasers abgebildet werden, damit eine gute Verstärkung bei gleichzeitiger Unterdrückung der Anregung höherer Transversalmoden im externen Resonator erreicht wird. Es ergibt sich also das Problem, eine Linse mit geeigneter Brennweite zu finden, um bei den durch die Abmessungen des Lasertisches im wesentlichen vorgegebenen, realisierbaren Abständen zwischen Farbstofflaser und WAVETRAIN eine gute Abbildung des Strahls auf das einzuhaltende Profil zu erhalten. Dies gelang mit einer Linse der Brennweite  $f = 400$  mm.

Das Strahlprofil der Oberwelle wird zum größten Teil von den Kristalleigenschaften geprägt und nur unwesentlich vom Profil der Grundwelle. Es ergibt sich im allgemeinen ein stark elliptisches Profil mit großer Divergenz in horizontaler Richtung, begleitet von mehreren deutlich schwächeren Satelitten ober- und unterhalb davon. Für die Messung wird der zentrale mittlere Teil verwendet, der von einer Zylinderlinse (Brennweite in horizontaler Richtung  $f = 75$  mm) direkt hinter dem UV-Auskoppelspiegel des Resonators in ein nahezu kreisförmiges Profil transformiert wird. Mit einer weiteren sphärischen Linse (Brennweite  $f = 1000$  mm) strahlabwärts in Richtung Experimentierkammer wird die Divergenz des UV-Strahls begrenzt. Die Position entlang des Strahlweges entscheidet demnach über die Fleckgröße im Wechselwirkungspunkt mit dem Atomstrahl. Für die Eisenmessungen wurde der Abstand so eingestellt, dass sich ein Durchmesser an diesem Punkt von ca. 2 mm ergab.



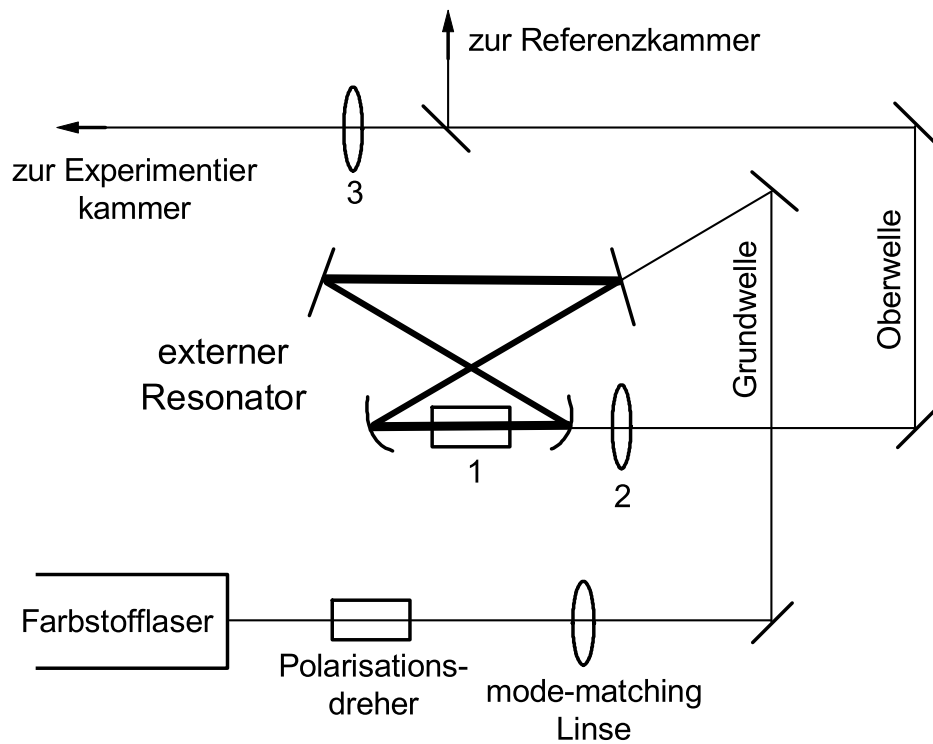


Abbildung 2.2: Detailbild des externen Resonators zur Frequenzverdopplung. Es handelt sich um einen Resonator aus 4 Spiegeln, von denen zwei zur Fokussierung des Strahls in den nichtlinearen Kristall (1) dienen, der die Oberwelle erzeugt. Die Anpassung der Polarisation und des Strahlprofils der Grundwelle aus dem Farbstofflaser werden durch den Polarisationsdreher (= Fresnel-Rhombus) und die mode-matching Linse bewerkstelligt. Die Formung des Strahlprofils der Oberwelle wird mit Hilfe einer Zylinderlinse (2) direkt hinter dem Resonatorspiegel und einer sphärischen Linse strahlabwärts (3) vorgenommen. Die Oberwelle wird zu einigen Prozent der Referenzkammer, die verbleibende Leistung der Experimentierkammer zugeführt.

### Ergebnisse der Frequenzverdopplung

Es wurde eine Verstärkung  $A$  von maximal 105 erreicht, ein typischer während der Messzeiten erreichter Wert lag bei 80. Die erreichbare Verstärkung ist sehr kritisch von der Transmission und Sauberkeit des nichtlinearen Kristalls abhängig. Leider ist der Kristall hygroskopisch, so dass während der Exposition der Oberflächen mit normaler Raumluft Wasser eingelagert wird, das die optische Qualität stark herabsetzt. Eine trockene Lagerung und wiederholtes Polieren der Oberflächen im zeitlichen Abstand von ca. einem Jahr ist daher zur Erhaltung hoher Verstärkungen notwendig.

Die Stabilisierung reagierte sehr empfindlich auf Schwingungen und akustische Störungen. Während der Messungen sollten diese Störeinflüsse demnach so gering wie möglich gehalten werden. Nach mehreren Betriebstagen zeigte sich eine zunehmende Instabilität, die durch Verschieben des Kristalls quer zur Strahlrichtung beseitigt werden konnte. Hierbei handelt es sich um dauerhaft in den Kristall eingeschriebene Inhomogenitäten der Brechzahl, die zu störenden Rückreflexen führen [35].

Der Farbstofflaser erreichte eine stabilisierte single-mode Ausgangsleistung bei der benötigten Frequenz von maximal 420 mW. Daraus ließ sich eine Leistung der Oberwelle von 35 mW generieren, also wurde ein Konversionseffizienz von 8% erreicht. Für Grundwellenleistungen in diesem Leistungsbereich ist das ein hervorragender Wert. Da die Effizienz sehr empfindlich von der Leistung der Grundwelle abhängt, ist das Erreichen und Aufrechterhalten der maximalen Ausgangsleistung des Farbstofflaser während der gesamten Messzeit leider ständige Voraussetzung und Herausforderung.

Auf dem Lichtweg bis zur Experimentierkammer erleidet die erzeugte UV-Leistung jedoch Verluste am Auskoppler für die Referenzkammer, Spiegel, Linsen und Fresnel-Polarisationsdreher. Direkt vor der Vakuumkammer wurden regelmäßig 18-22 mW erreicht, als Spitzenwert ergab sich 26 mW. Eine Abhängigkeit des Dichroismussignals von diesen Leistungsvariationen konnte wie in früheren Arbeiten nicht nachgewiesen werden.

## 2.3 Fluoreszenzmessung am Eisen

Mit dem beschriebenen Lasersystem wurden in der Referenzkammer im Berliner Labor der Arbeitsgruppe vorbereitende Messungen der laser-induzierten Fluoreszenz des  $^5D_4 \rightarrow ^5F_5$ -Übergangs im Eisen durchgeführt. Der elektronenstoß-beheizte Ofen wurde mit einem Strom zwischen Heizdraht und Tiegel von ca. 100 mA bei einer Beschleunigungsspannung von 900 V betrieben, was einer Heizleistung von 90 W entspricht. Diese Leistung war ausreichend, um ein deutliches Fluoreszenz-Signal zu erhalten. Die Leistung des anregenden UV-Lichts betrug

4 mW.

Da Eisen aufgrund des verschwindenden Kernspins keine Hyperfeinstruktur zeigt und auch im wesentlichen schon im natürlichen Gemisch isotopenrein ist ( $^{56}\text{Fe}$  zu 91,7%) wird eine Resonanzlinie erwartet, deren Breite durch den Dopplereffekt der im Atomstrahl verteilten Geschwindigkeitsklassen entlang des Lichtstrahls bestimmt wird. Die im Bild 2.3 auftretende Linie hat eine Breite von 382 MHz, die schwächere daneben stammt vom Isotop  $^{54}\text{Fe}$ .

Mit dieser Messung ist gezeigt, dass sich das Lasersystem mit der Frequenzverdopplung in Kombination mit der Referenzkammer zum Stabilisieren der Laserfrequenz auf den Eisenübergang eignet. Da der Atomstrahl während der maximal drei Wochen einer Messzeit am Synchrotron-Strahlungslabor nur mit moderaten Heizleistungen von ca. 150 W betrieben wurde, reichte einmaliges Nachfüllen des Eisenvorrates aus, um während der gesamten Messzeit ausreichendes Fluoreszenzsignal zu erzeugen.

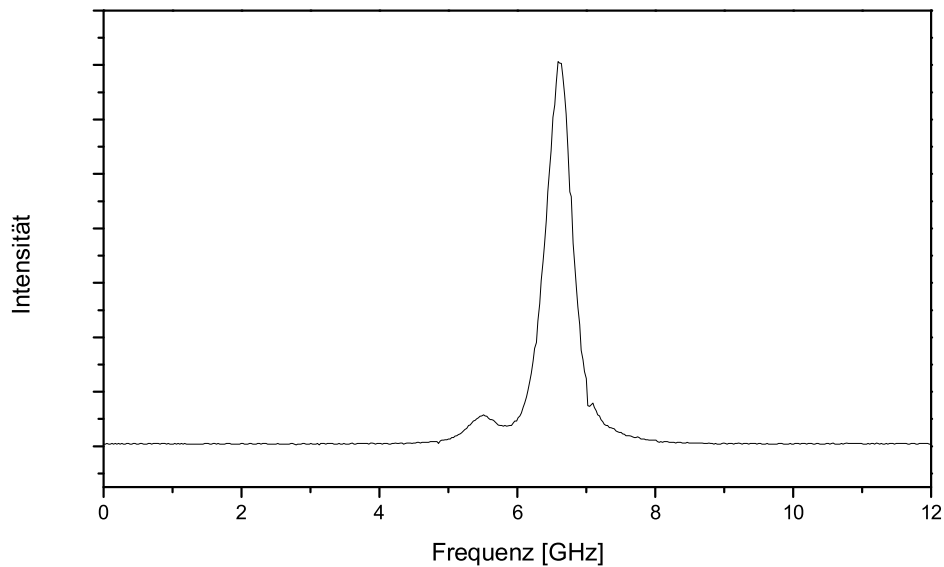


Abbildung 2.3: Fluoreszenzspektrum des  $^5D_4 \rightarrow ^5F_5$ -Übergangs im Eisen ( $3d^6 4s^2 \rightarrow 3d^6 4s4p$ ), gemessen in der Referenzkammer. Der Nullpunkt der Frequenzskala wurde auf den Beginn des Abstimmbereichs des Lasers gelegt. Die Nebenlinie bei ca. 5,5 GHz entsteht durch das Isotop  $^{54}\text{Fe}$ , die Hauptlinie durch  $^{56}\text{Fe}$ .

## 2.4 Photoelektronenspektrum von Eisen

Zur Übersicht über das Photoelektronenspektrum soll die Abbildung 2.4 dienen. Es wurde mit dem oben beschriebenen Aufbau am HASYLAB ohne Einsatz des Lasers aufgenommen. Die Anregungsenergie der Synchrotronstrahlung betrug 125 eV, die Paßenergie des Elektronenspektrometers 50 eV. Da es für ein Übersichtsspektrum nicht auf eine gute Energieauflösung ankommt, waren sowohl der Spalt der Beamline als auch des Elektronenspektrometers in maximal geöffneter Stellung. Kontrollmessungen an genau bekannten Photolinien des Edelgases Xenon ergaben für diese Spaltstellungen eine Energieauflösung von 0,26 eV. Das Spektrum wurde in Schritten von 0,1 eV der kinetischen Energie der Photoelektronen abgetastet. Es entstand aus der Addition von Einzelspektren, die jeweils zu Beginn eines Messtages kurz nach Erreichen der Mindestanforderung an den Experimentierkammer-Druck aufgenommen wurden. Es ist deshalb ein hoher Anteil von Linien zu erwarten, die von Restgasteilchen herrühren.

Bei Elektronenspektren, die über einen Bereich der kinetischen Energie von 7 eV bis 125 eV aufgenommen werden, ist die Transmission des Elektronenspektrometers, d. h. die Nachweiswahrscheinlichkeit der Photoelektronen, nicht konstant. Das führt dazu, dass die relativen Intensitäten entlang der Energieachse verfälscht sein können. Auf aufwändige Korrekturmessungen wurde hier verzichtet, da dieses Spektrum nur einen Überblick über die auftretenden Liniengruppen vermitteln soll.

Der hier interessierende Bereich des Spektrums befindet sich zwischen den kinetischen Energien von 40 eV bis 60 eV, in dem die ionischen  $3p^{-1}$  Endzustände liegen. Eine vorangegangene Arbeit dieser Gruppe [36] beschäftigt sich ausführlich mit der Erklärung und Zuordnung aller in dieser Region auftretender Linien. Aus [24] wurde das detaillierte Bild dieses Spektrums entnommen und in Abbildung 2.5 dargestellt. Das durch die Photoionisation entstandene Loch in der Besetzung der 3p-Schale, bzw. korrekter formuliert, die im Ion verbleibenden restlichen fünf 3p-Elektronen koppeln zu einem Drehimpulszustand, der in LS-Kopplung als  $^2P$  bezeichnet werden kann. Wird zuerst davon ausgegangen, dass der Parentterm  $^5D$  der sechs 3d Elektronen bei der Ionisation unverändert bleibt, treten folgende Linien auf:

- $^4P, ^4D, ^4F$
- $^6P, ^6D, ^6F$

Aufgrund der großen räumlichen Überlappung der Wellenfunktionen 3p und 3d ist auch die Austauschwechselwirkung, die zu einer energetischen Trennung der low-spin  $^4L$  und high-spin  $^6L$  Linien führt, sehr groß. Diese Aufspaltung ist charakteristisch für die 3p Photoelektronenspektren der 3d-Elemente, im Fall

von Eisen beträgt sie ca. 20 eV. Zusätzlich wird durch die Spinkonstellation der nachfolgende Super-Coster-Kronig Augerzerfall, bei dem ein 3d-Elektron das entstandene 3p-Loch füllt und ein weiteres 3d-Elektron emittiert wird, für die low-spin Komponenten extrem beschleunigt. Dadurch findet eine starke Verbreiterung der low-spin Linien statt. Sie sind deshalb überhaupt nur mit großem zeitlichen Aufwand zur Reduzierung des statistischen Rauschens nachweisbar. Dichroismusmessungen mit realistischem Messzeitaufwand sind an diesen Linien nicht möglich. Die hier durchgeführten Messungen konzentrieren sich daher auf die high-spin Linien der  $3p^{-1}$  Endzustände, die in der Abbildung 2.4 besonders hervorgehoben sind.

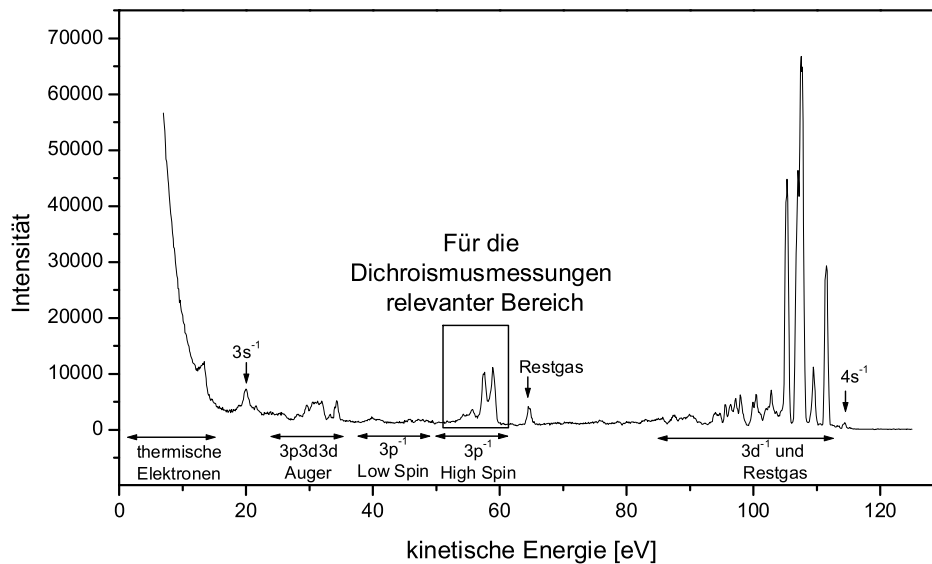


Abbildung 2.4: Übersichtsspektrum über die kinetische Energie der Photoelektronen nach Anregung freier Eisen-Atome mit Synchrotronstrahlung der Energie 125 eV. Dieses Spektrum ist die Summe vieler Einzelspektren, die jeweils zu Beginn des Messtages kurz nach Erreichen der Vakuum-Mindestanforderung in der Experimentierkammer aufgenommen wurden. Sie enthalten deshalb deutliche Signale von Restgas-Atomen. Der steile Anstieg am Beginn der Energieskala wird durch thermische Elektronen verursacht, die aus der Elektronenstoß-Heizung des Ofens in die Experimentierkammer gelangt sind.

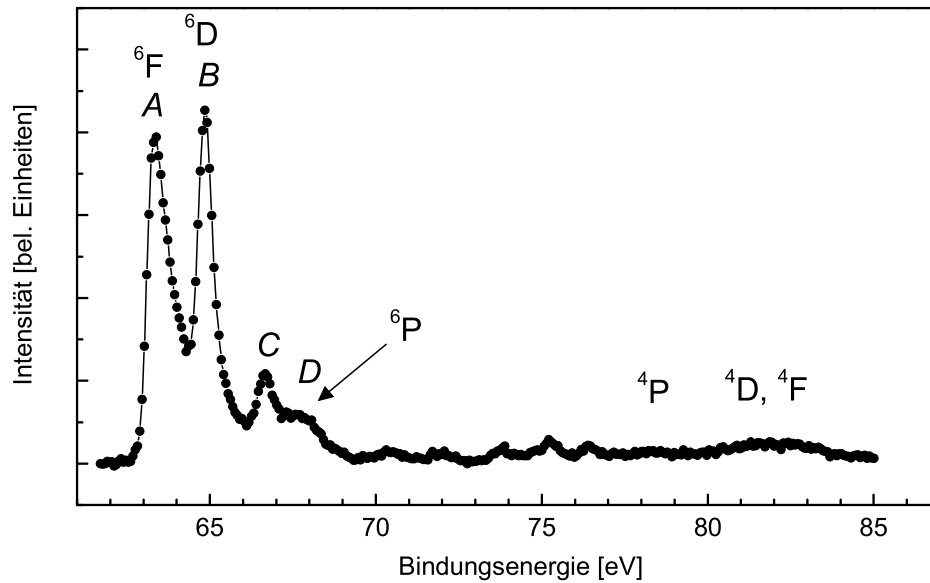


Abbildung 2.5: detailliertes Photoelektronenspektrum der 3p-Ionisation mit Angabe der  $3p^{-1}$  ionischen Endzustände, aufgetragen über der Bindungsenergie der Elektronen. Die low-spin Linien im Bereich ab ca. 75 eV sind stark verbreitert und erscheinen dadurch unterdrückt. An den high-spin Linien im niedrigeren Bereich der Bindungsenergie bis 70 eV wurden die Dichroismusmessungen vorgenommen, dieser Teil des Spektrums findet sich also in allen Abbildungen des folgenden Kapitels wieder. Aus [24] wurde das Bild (dort verläuft die Achse der Bindungsenergie hingegen nach links) und auch die Benennung der Linien A - D entnommen, deren Zuordnung im Abschnitt 3.2 erläutert wird.

## Kapitel 3

# Auswertung, Ergebnis und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeit zur Messung des Dichroismus dargestellt, diskutiert und mit den theoretischen Vorhersagen verglichen. Zuerst wird die weitere Verarbeitung der rohen Messdaten beschrieben, der anschließende Abschnitt widmet sich der Darstellung der Spektren in Abbildungen. Es wurden Dichroismusmessungen im high-spin Bereich der 3p-Photoionisation von Eisen bei folgenden Anregungsenergien der Synchrotronstrahlung durchgeführt:

- LMDAD: 90,3 eV; 98,9 eV; 102,9 eV; 122,6 eV; 141,9 eV; 161,5 eV
- LD0/90: 102,9 eV; 122,6 eV; 141,9 eV
- LD+45/-45: 102,9 eV; 122,6 eV; 141,9 eV

Um die Übersichtlichkeit der zahlreichen Darstellungen zu erhalten, befinden sich alle Abbildungen, die nur Messdaten enthalten, zentral gesammelt im zweiten Abschnitt dieses Kapitels. Daran schließt sich der Abschnitt an, in denen eine Deutung mit Hilfe von Berechnungen nach Hartree-Fock durchgeführt wird.

### 3.1 Verarbeitung der Messdaten

Die Messdaten liegen als zahlreiche Scans vor, wobei jeder Scan von der kommerziellen Steuersoftware des Elektronenspektrometers in einer Datei abgelegt wurde, zu der auf handschriftlich geführten Messprotokollen die relevanten Parameter wie Laserpolarisation, Anregungsenergie der Synchrotronstrahlung und

aufgenommener Bereich der kinetischen Energie der Photoelektronen festgehalten wurden. Die weitere Verarbeitung der Daten wurde von der Software ORIGIN unterstützt.

Zuerst musste die Konstanz der Transmission des Elektronenspektrometers über die jeweils aufgenommenen ca. 8 eV der kinetischen Energie geprüft werden. Dazu dienten Kalibrierungsmessungen mit dem Edelgas Xenon, die Vorgehensweise dabei ist ausführlich in [37] beschrieben. Es zeigte sich, dass im kleinen Bereich der kinetischen Energie der Photoelektronen von 8 eV für keine der Anregungsenergien eine Korrektur der Transmission erforderlich ist. Im nächsten Schritt wurden die Scans gleicher Laserpolarisation eines Messtages addiert. Innerhalb eines Messtages traten keine scheinbaren Energieverschiebungen der Spektren auf, da mit der Datenaufnahme immer erst dann begonnen wurde, wenn keine Verschiebung mehr zwischen aufeinanderfolgenden Scans messbar war. Im Gegensatz dazu sind Spektren verschoben, die unter sonst gleichen Bedingungen aber an verschiedenen Tagen aufgenommen wurden. Es änderten sich also die Kontaktpotentiale im Eintrittsbereich des Spektrometers, so dass bei der Addition der Tagesergebnisse Spektrerverschiebungen von bis zu 0,15 eV auftraten, die entsprechend korrigiert wurden.

Eine weitere Besonderheit wurde in dieser Arbeit realisiert. Aufgrund von Verringerungen in der Dampfdichte des Atomstrahls und der steten Abnahme der Intensität der Synchrotronstrahlung im Zeitbereich einiger Stunden reduzierte sich die Zahl der registrierten Photoelektronen im Laufe der Messzeit eines Tages erheblich, d. h. bis auf ca. 1/3 des anfänglichen Wertes. Es war deshalb trotz der kurzen Messzeit eines Paares mit unterschiedlicher Laserpolarisation von ca. 10 Minuten nicht unerheblich, welcher Polarisationszustand zuerst aufgenommen wurde. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurde die Reihenfolge der Laserpolarisationen mehrfach gewechselt. Zusätzlich wurde zu einem Trick gegriffen: Der erste und letzte Scan innerhalb einer Reihe gleicher Polarisationsreihenfolge, die demnach unterschiedliche Polarisationszustände haben, wurden nur zur Hälfte in die Addition einbezogen. Das führt zu einer rechnerischen Umkehr der Polarisationsreihenfolge nach jedem Scanpaar, wobei die Zählzeit der voll berücksichtigten Scans jeweils scheinbar zur Hälfte auf das vorangehende und nachfolgende Paar aufgeteilt wird. Mit diesen Maßnahmen konnte erreicht werden, dass die ermittelte Gesamtdifferenz der Polarisationen unabhängig von der Reihenfolge der Aufnahme wurde.

Die auf diese Weise aufaddierten Ergebnisse und die Differenzen für jeweils zwei komplementäre Laserpolarisationen, die Dichroismusspektren sind im folgenden Abschnitt dargestellt. Es wurde schon während der Messzeiten darauf geachtet, dass die absoluten Summen der addierten Photoelektronenspektren im Maximum der  ${}^6\text{F}$ -Photolinie im Bereich um 35000 registrierter Elektronen lag, so dass eine gute statistische Aussage auch über die Differenz von zwei derartigen Spektren möglich ist. Diese Richtzahl konnte aufgrund beschränkter Messzeit



nicht für jede Laserpolarisationsart und Anregungsenergie erreicht werden, so dass eine entsprechende Korrektur auch für die Differenz notwendig wurde, um eine Vergleichbarkeit des Dichroismus zu gewährleisten. Für die Abbildungen wurde daher eine Normierung der Differenzachse derart vorgenommen, dass sich das dargestellte Differenzspektrum genau dann ergeben hätte, wenn im Peak der  ${}^6\text{F}$ -Linie exakt 35000 Photoelektronen registriert worden wären. Das wurde durch einen linearen Skalierungsfaktor erreicht, der sich aus dem Verhältnis der tatsächlichen Intensität der  ${}^6\text{F}$ -Linie zum Vorgabewert von 35000 ergibt.

Die Achse der aufgenommenen kinetischen Energie der Photoelektronen wurde in Bindungsenergien dieser Elektronen umgerechnet, in dem der in [36] exakt bestimmte Wert für die Bindungsenergie der  $\text{Fe II } 3p^5 3d^6 ({}^5D) 4s^2 {}^6F_{11/2}$  Linie von 63,3 eV zur Kalibrierung verwendet wurde. Diese Linie ist für den steilen Anstieg auf der niederenergetischen Seite der Bindungsenergie und dem Maximum der  ${}^6\text{F}$ -Liniengruppe verantwortlich, so dass dieser in jedem Spektrum eindeutig identifizierbare Punkt als Kalibrierpunkt für die Energieachse diente. Der Fehler dieser Kalibrierung ergibt sich somit aus der Fortpflanzung des in [36] bestimmten Fehlers von 0,1 eV.

Auf diese Weise wurden für die 12 Dichroismusspektren die Messdaten von immerhin 1142 Scans aus 15 Messtagen verarbeitet.

## 3.2 Darstellung und Beschreibung der Ergebnisse: Dichroismus am Eisen 3p

Die Ergebnisse des eben beschriebenen Verarbeitungsverfahrens sind in den Abbildungen 3.1-3.5 dargestellt. Im Gegensatz zum Übersichtsspektrum im Abschnitt 2.4 sind bei diesen Bildern die Spektren über der atomaren Bindungsenergie der registrierten Photoelektronen aufgezeichnet. Im Photoelektronenspektrum sind 4 Hauptmerkmale zu erkennen, die in Anlehnung an [36] auch hier mit denselben Buchstaben A, B, C und D bezeichnet werden. Folgende Zuordnung zu den wichtigsten ionischen Endzuständen legen dort durchgeführte Rechnungen nahe:

- A:  $\text{Fe II } 3p^5 3d^6 ({}^5D) 4s^2 {}^6F_{11/2}$
- B:  $\text{Fe II } 3p^5 3d^6 ({}^5D) 4s^2 {}^6D_{9/2}$
- C:  $\text{Fe II } 3p^5 3d^6 ({}^3F) 4s^2 {}^4F$
- D:  $\text{Fe II } 3p^5 3d^6 ({}^5D) 4s^2 {}^6P$

Bei Tiedtke ist ebenfalls gezeigt, wie sich das gemessene Spektrum mit Hilfe von Rechnungen zu jedem einzelnen Anteil der Feinstruktur-Grundzustände

erklären lässt. Das Photoelektronenspektrum im dargestellten Bereich von Bindungsenergien von 62 eV - 70 eV kann daher mit Ausnahme der verschobenen  ${}^6\text{P}$ -Linie als verstanden gelten.

Zum Verständnis der Bilder 3.1-3.5 sollen folgende Anmerkungen dienen:

- Die scheinbar ungeschickte Wahl "krummer" Anregungsenergien der Synchrotronstrahlung (z. B. 122,6 eV oder 90,3 eV) spiegelt eine experimentelle Tatsache wider. Während der Messung wurden der Steuerungssoftware des Beamline-Monochromators immer gerade Werte vorgegeben (125 eV oder 92 eV), ein Vergleich der dann aber tatsächlich vom Monochromator transmittierten Anregungsenergie mit Hilfe genau vermessener Photolinien im Xenon machte diese Abweichung sichtbar und daher die korrigierten Werte notwendig. Im Fall der ursprünglich eingestellten 165 eV beträgt die Abweichung 3,5 eV.
- Beim Photoelektronenspektrum sind jeweils zwei Spektren zu sehen, die bei unterschiedlichen Laserpolarisationen gemessen wurden. Die obere Spur, also das Spektrum mit der höheren Intensität in der  ${}^6\text{F}$ -Linie, ist bei den Darstellungen des LMDAD bei gleichzeitiger Einstrahlung von Laserstrahlung mit linkszirkularer Polarisation aufgenommen, das zweite Spektrum entsprechend bei rechtszirkularer Polarisation. Die im unteren Bereich der Abbildungen gezeigten LMDAD-Spektren sind also genau die Differenzen beider Intensitäten. Beim LD0/90 in Bild 3.4 ist die obere Spur bei Einstrahlung von Laserlicht mit einer linearen Polarisation senkrecht zur Polarisation der Synchrotronstrahlung (die immer horizontal ist) gemessen worden, die untere bei paralleler Polarisation. Entsprechend ist bei LD+45/-45 die obere Spur bei einer Polarisation von  $-45^\circ$  zur horizontalen Ebene, die zweite bei  $+45^\circ$  gemessen worden. Die Definition des Vorzeichens kann aus Abbildung 1.6 abgelesen werden.
- Die auf der y-Achse der Photoelektronenspektren dargestellte Größe der Intensität bezeichnet die Zahl der experimentell registrierten und in die Auswertung eingegangenen Photoelektronen als Summe aus allen Einzelscans. Die Skalierung dieser Achse ist in den Abbildungen leicht unterschiedlich.
- Die Skalierung der Differenz-Achse bei den Dichroismusspektren ist dagegen in allen Abbildungen 3.1-3.5 gleich. Ein Hauptskalenteil entspricht dabei 2000 counts, die Achsenbeschriftung ist einmal angegeben, wurde dann aber zur besseren Lesbarkeit weggelassen. Der Zusatz "normiert" bezieht sich auf die oben beschriebene Normierung auf 35000 counts im Peak der Intensität der  ${}^6\text{F}$ -Photolinie.

- Abbildung 3.1 enthält die geglätteten Dichroismusspektren aller drei Arten bei einer Anregungsenergie von 122,6 eV. Dem Betrachter soll durch die Glättung, die eine Mittelwertbildung über fünf benachbarte Punkte ist, Größe und Vorzeichen des gemessenen Dichroismuseffektes sofort ersichtlich werden. Es handelt sich also um die geglätteten Spektren aus den Abbildungen 3.3 (oberstes Dichroismusspektrum) und Abbildungen 3.4 und 3.5 (jeweils mittleres Dichroismusspektrum).
- In den Dichroismusspektren der Abbildungen 3.2-3.5 ist jedem tatsächlichen Messwert entlang der Achse der Bindungsenergie ein ausgefülltes Kästchen zugeordnet. Hier spiegelt sich demnach die eingestellte Schrittweite bei der Abtastung der kinetischen Energie der Photoelektronen wider.
- Die Photoelektronenspektren der Messungen des LMDAD bei 98,9 eV, 102,9 eV, 141,9 eV und 161,5 eV, sowie des LD0/90 und des LD+45/-45 bei 141,9 eV sind aufgrund der Übersichtlichkeit und nur geringer Unterschiede zu den dargestellten Spektren bei anderen Anregungsenergien nicht abgebildet worden. Sie wurden aber genauso nach dem oben beschriebenen Verfahren gemessen und deren Daten verarbeitet. Alle dargestellten Dichroismusspektren sind daher von gleicher Qualität.

In allen Bildern zeigt sich als Hauptmerkmal im Differenzspektrum das unterschiedliche Vorzeichen der Dichroismussignale für die Photolinien der ionischen Endzustände  ${}^6\text{F}$  und  ${}^6\text{D}$  (oben mit A und B bezeichnet). Daneben fällt auf, dass bei den LMDAD-Messungen der Energien 122,6 eV, 141,9 eV und 161,5 eV im Bereich der Bindungsnergien von ca. 65,5 eV - 69 eV das Dichroismussignal nicht verschwindet, sondern im positiven Bereich verbleibt.

Im LMDAD-Dichroismus ist das negative Signal der  ${}^6\text{F}$ -Linie dominant, bei den Spektren des Dichroismus mit linearer Laserpolarisation (LD0/90 und LD+45/-45) überwiegt das Signal dieser Linie weniger deutlich. Insbesondere beim LD0/90 bei 102,9 eV (Bild 3.4) und beim LD+45/-45 bei allen gemessenen Energien (Bilder 3.5) ist das Dichroismussignal der  ${}^6\text{D}$ -Linie so schwach ausgeprägt, dass sich hier eine quantitative Auswertung der Signalstärken gegenüber der  ${}^6\text{D}$ -Photolinie verbietet.

Im Gegensatz dazu ist diese Gegenüberstellung beim LMDAD möglich und im Bild 3.6 dargestellt. Die relative Stärke des LMDAD-Dichroismus der  ${}^6\text{F}$ -Linie fällt auf der niederenergetischen Seite des untersuchten Bereiches von Ionisierungsenergien deutlich ab. Das ist aufgrund des bei 85 eV [38] liegenden Cooper-Minimums auch zu erwarten. Auf der hochenergetischen Seite nimmt das Signal zwar deutlich langsamer aber ebenfalls ab, wie es theoretisch vorhergesagt wird. Damit kann mit den Messungen dieser Arbeit der in [39] beobachtete gegenteilige Effekt nicht bestätigt werden. Im Rahmen der Genauigkeit für die relativen

Werte der  ${}^6\text{D}$ -Linie kann nur gesagt werden, dass sich die Stärke des Dichroismus über den gesamten untersuchten Bereich nur unwesentlich ändert. Im Trend folgt der Verlauf jedoch dem der  ${}^6\text{F}$ -Linie.

Das Maximum des beobachteten relativen Dichroismus beim LMDAD liegt bei 122,6 eV und ist mit über 30% im Vergleich zu den hier diskutierten Messungen des Dichroismus an anderen Photolinien oder auch zu früheren Messungen anderer Elemente sehr groß. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass dieses Dichroismussignal nur von ca. 44% der Atome erzeugt wird, da alle anderen sich in anderen nicht vom Laser gepumpten Feinstruktur-Niveaus befinden. Die Intensität der Photolinien, die als Grundlage für die Berechnung der relativen Größe herangezogen wurde, wird dagegen nicht nur vom gepumpten Feinstruktur-Niveau erzeugt, sondern die leicht verschobenen Linien aus den weiteren Niveaus des Grundzustandes tragen aufgrund der Linienbreite ebenfalls mit bei. Im Ergebnis erhöht sich dadurch noch der Einfluss der Orientierung der atomaren Drehimpulse durch die Laserpolarisation auf die Intensität der Photolinien. Für die  ${}^6\text{F}$ -Linie beträgt er im Maximum deutlich über 30% und ist daher der größte je in dieser Arbeitsgruppe gemessene relative Dichroismus.

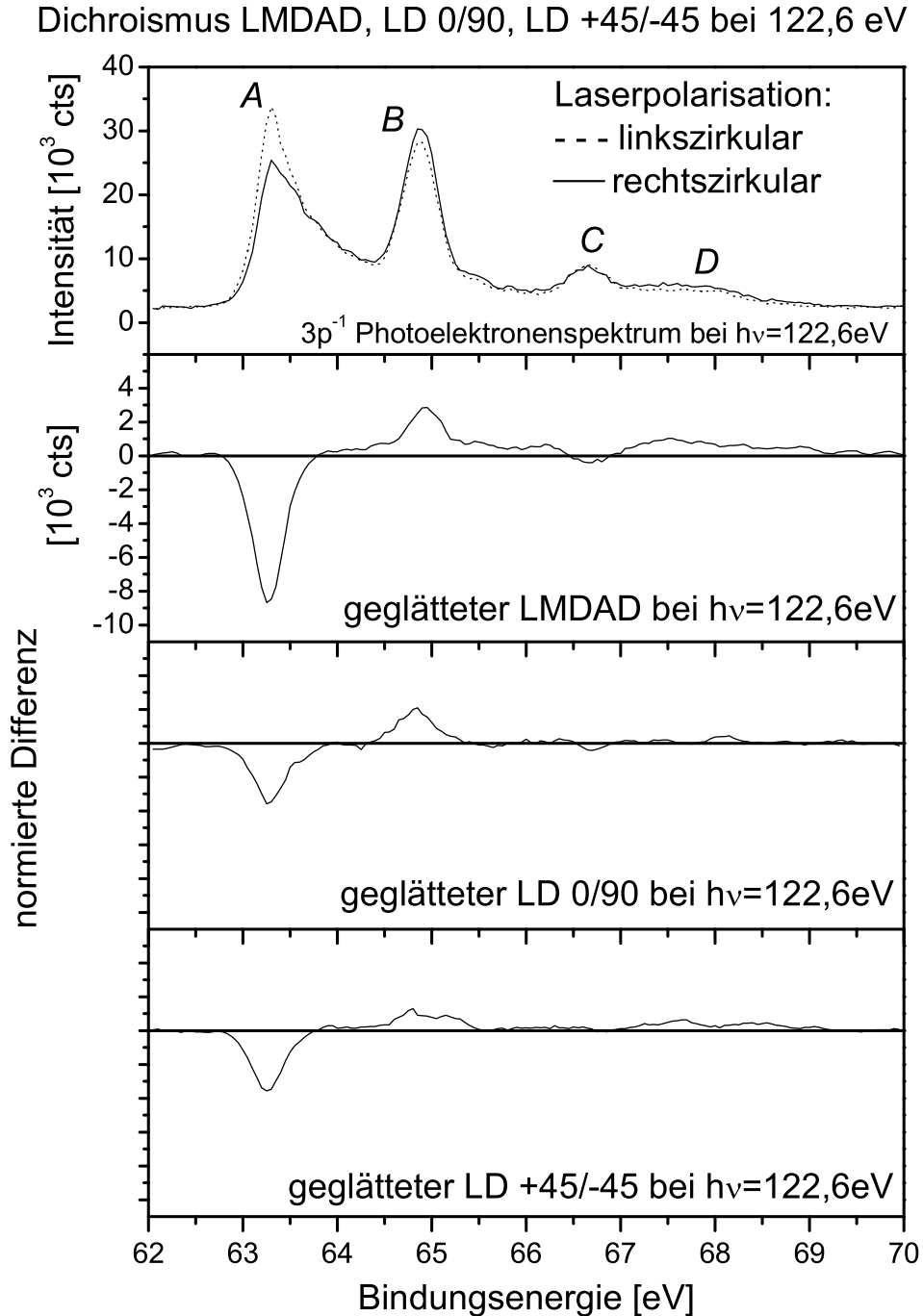


Abbildung 3.1: Hier wie auf den folgenden Seiten enthält der oberste der 4 Bereiche Photoelektronenspektren, d.h. die Anzahl der registrierten Photoelektronen über deren Bindungsenergie bei Einstrahlung des polarisierenden Lasers. Die restlichen 3 Bereiche enthalten Dichroismusspektren. Die Skalierung der y-Achse der Dichroismusspektren ist in allen Abbildungen (Bild 3.1-3.5) gleich. Die beiden Spuren der Photoelektronenspektren im obersten Bereich unterscheiden sich durch Einstrahlung des Lasers mit links- und rechtszirkularer Polarisation. Die weiteren Bereiche enthalten geglättete Dichroismusspektren aller drei Arten bei einer Anregungsenergie von 122,6 eV.

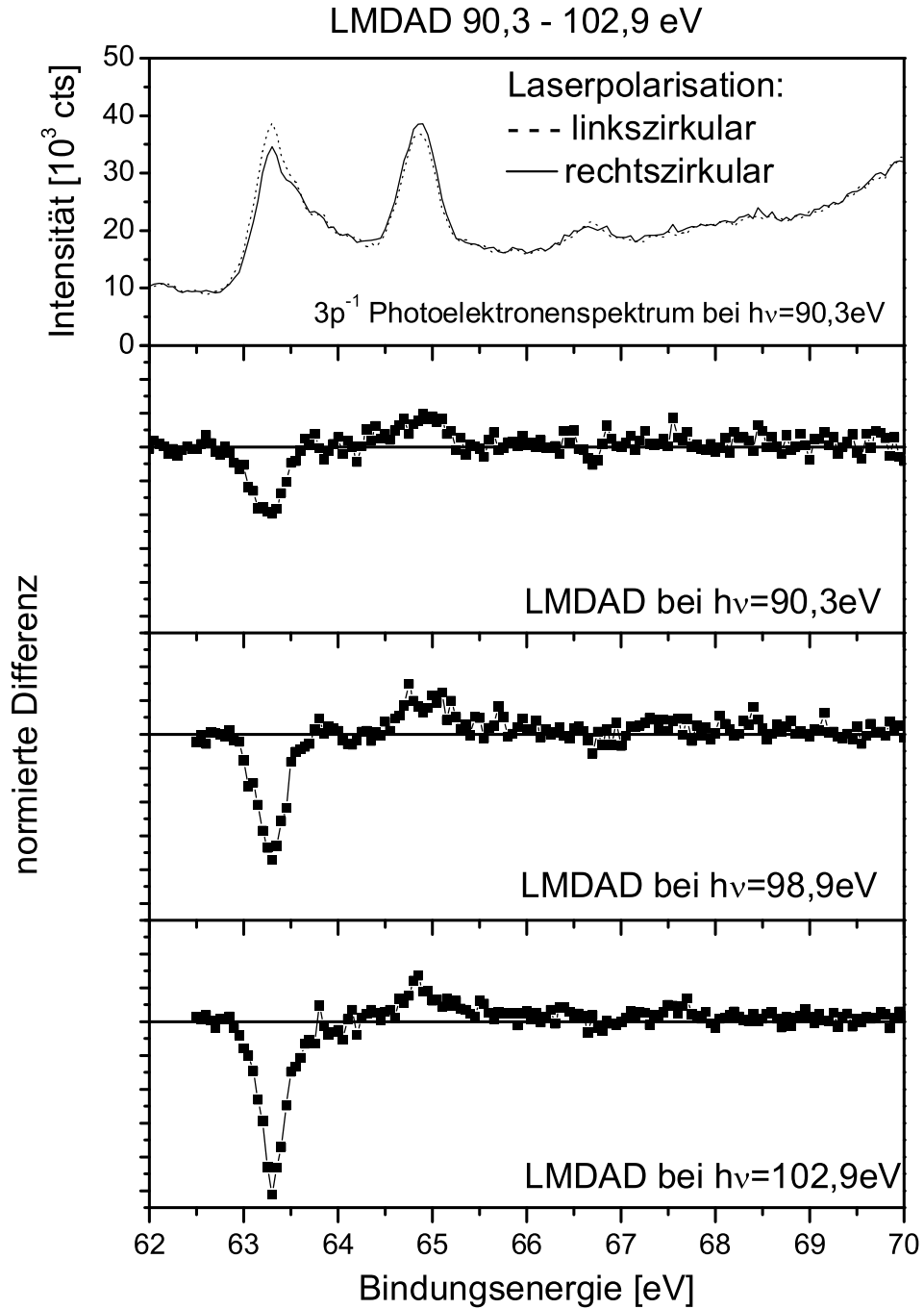


Abbildung 3.2: Die beiden Spuren der Photoelektronenspektren im obersten Bereich unterscheiden sich durch Einstrahlung des Lasers mit links- und rechtszirkularer Polarisation. Die weiteren Bildbereiche enthalten LMDAD-Spektren bei Anregungsenergien von 90,3 - 102,9 eV. Weitere Details zur Interpretation dieses und der nachfolgenden Bilder dieses Abschnittes enthält der erklärende Text am Beginn des Abschnittes.

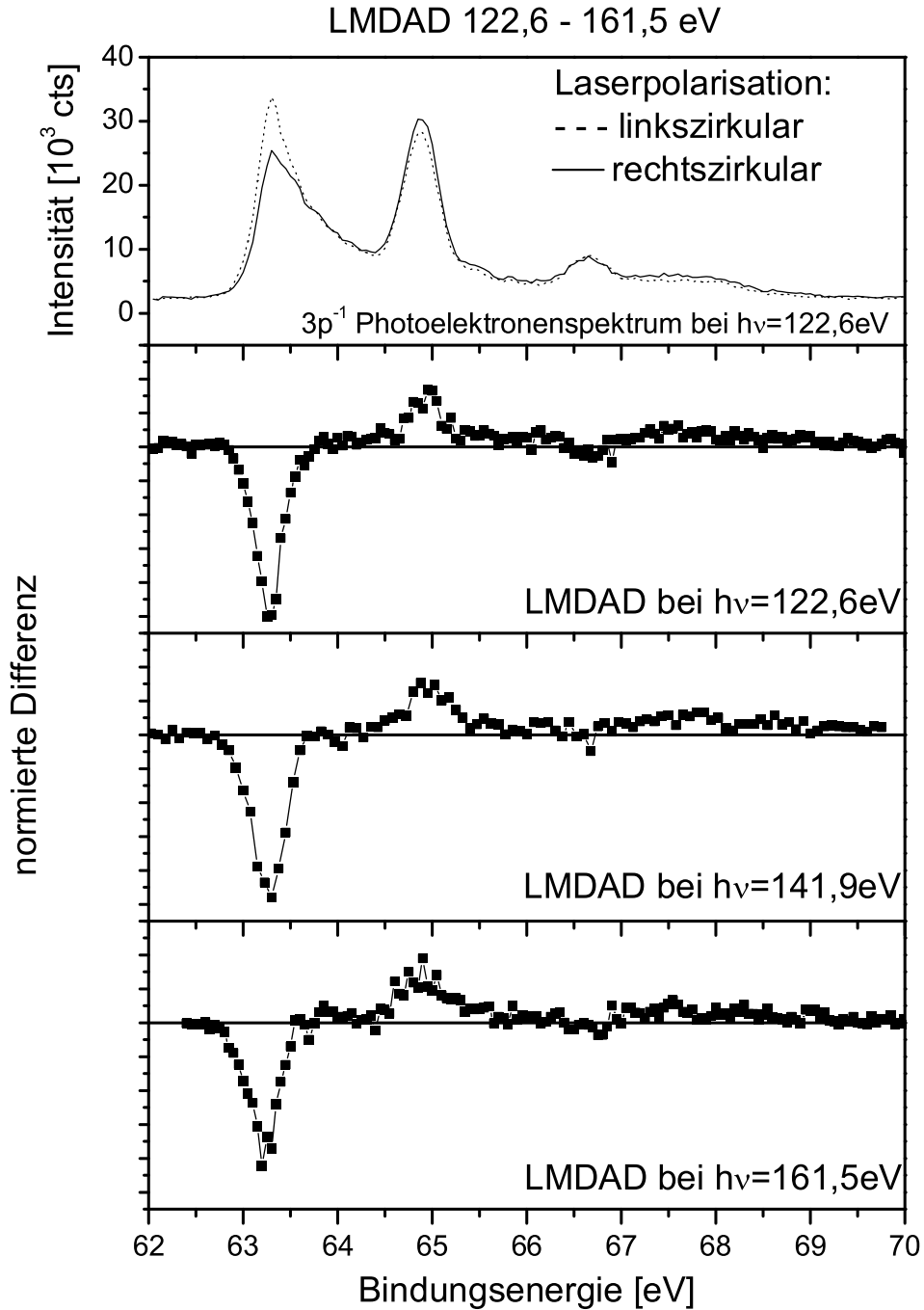


Abbildung 3.3: Die beiden Spuren der Photoelektronenspektren im obersten Bereich unterscheiden sich durch Einstrahlung des Lasers mit links- und rechtszirkularer Polarisation. Die weiteren Bildbereiche enthalten LMDAD-Spektren bei Anregungsenergien von 122,6 - 161,5 eV.

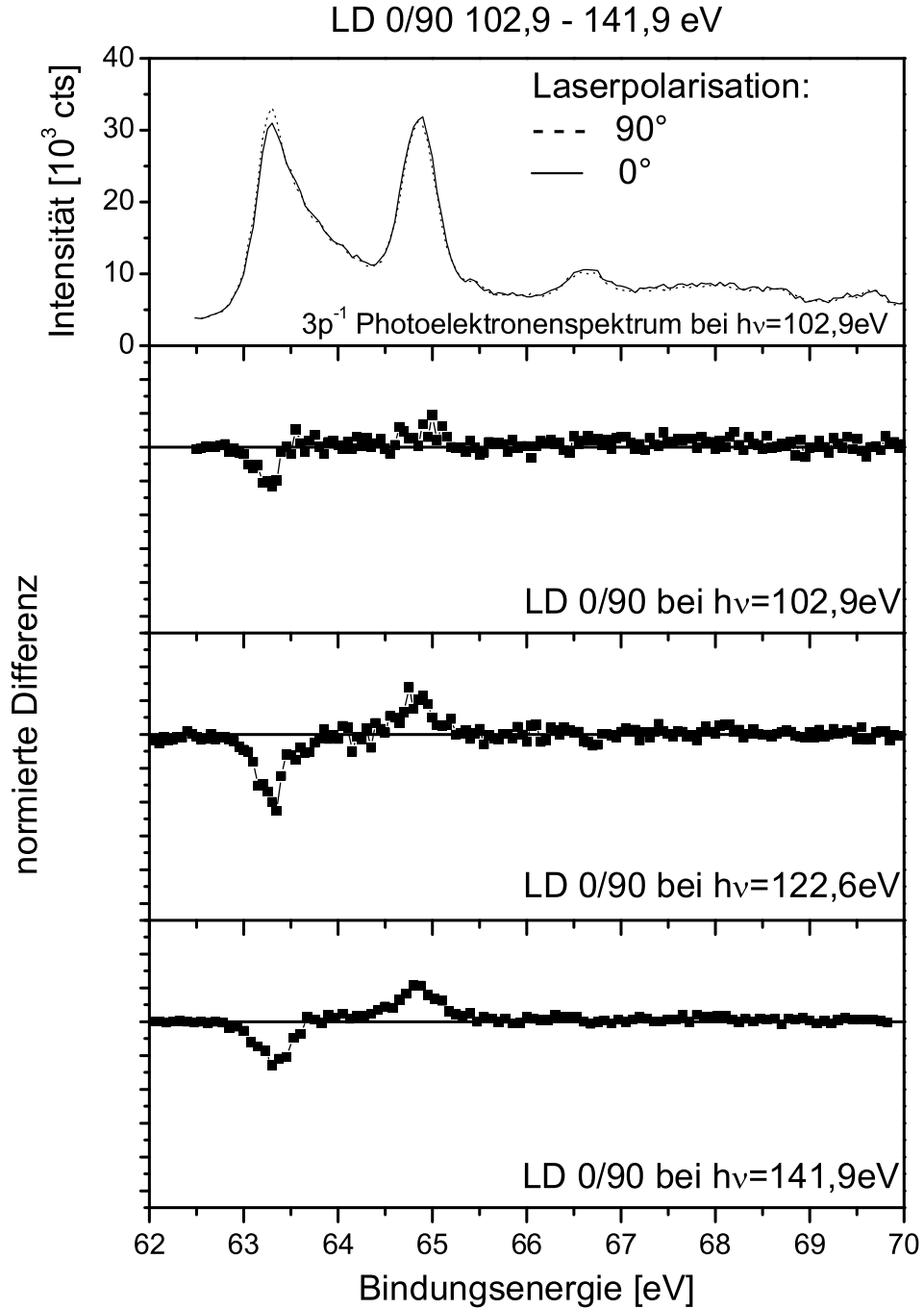


Abbildung 3.4: Die beiden Spuren der Photoelektronenspektren im obersten Bereich unterscheiden sich durch Einstrahlung des Lasers mit linearer Polarisation senkrecht ( $90^\circ$ ) und parallel ( $0^\circ$ ) zur Polarisation der ionisierenden Synchrotronstrahlung. Die weiteren Bildbereiche enthalten LD0/90-Spektren bei Anregungsenergien von 102,9 - 141,9 eV.



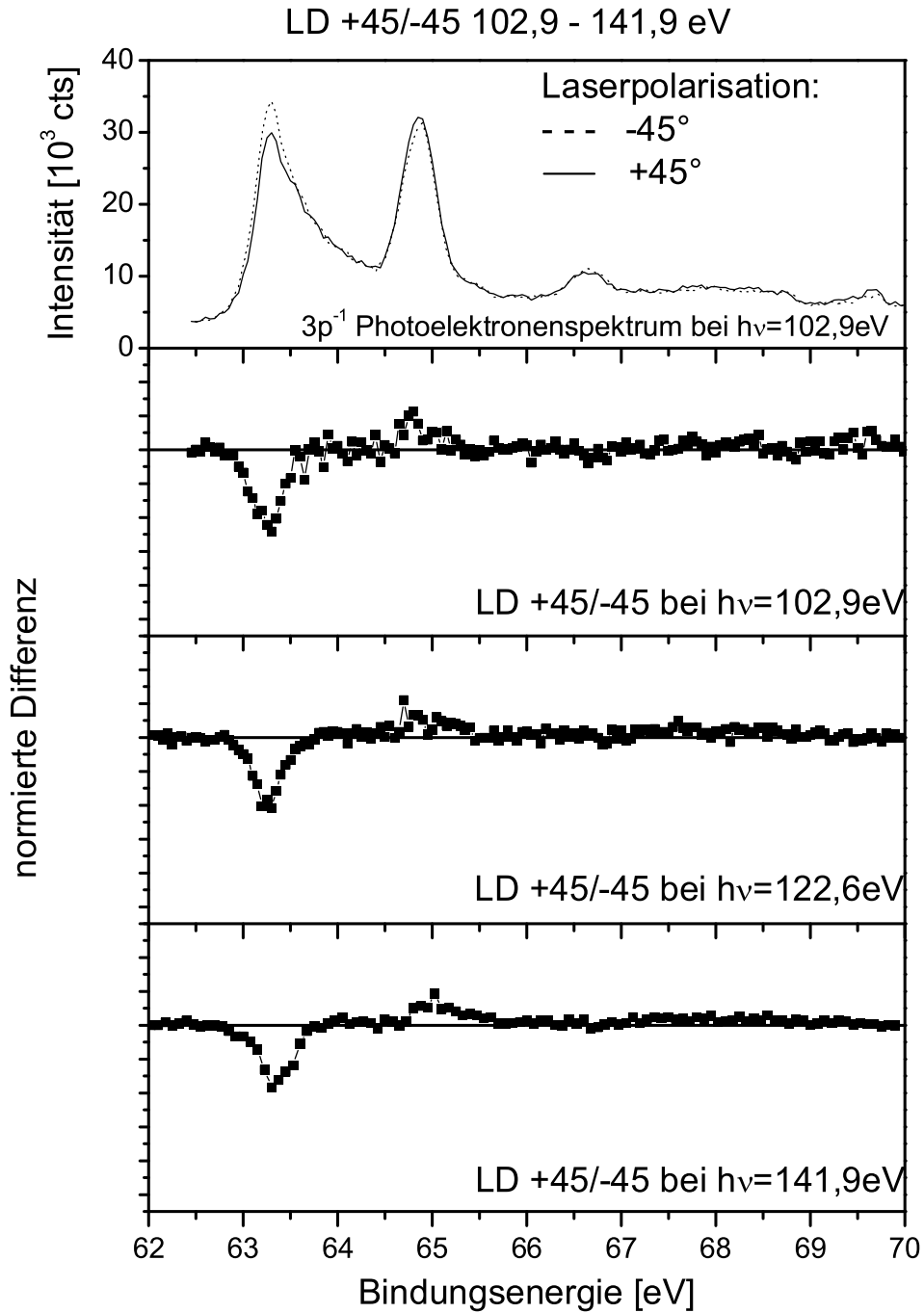


Abbildung 3.5: Die beiden Spuren der Photoelektronenspektren im obersten Bereich unterscheiden sich durch Einstrahlung des Lasers mit linearer Polarisation um  $-45^\circ$  und  $+45^\circ$  gedreht zur Polarisation der ionisierenden Synchrotronstrahlung. Die weiteren Bildbereiche enthalten LD+45/-45-Spektren bei Anregungsenergien von 102,9 - 141,9 eV.

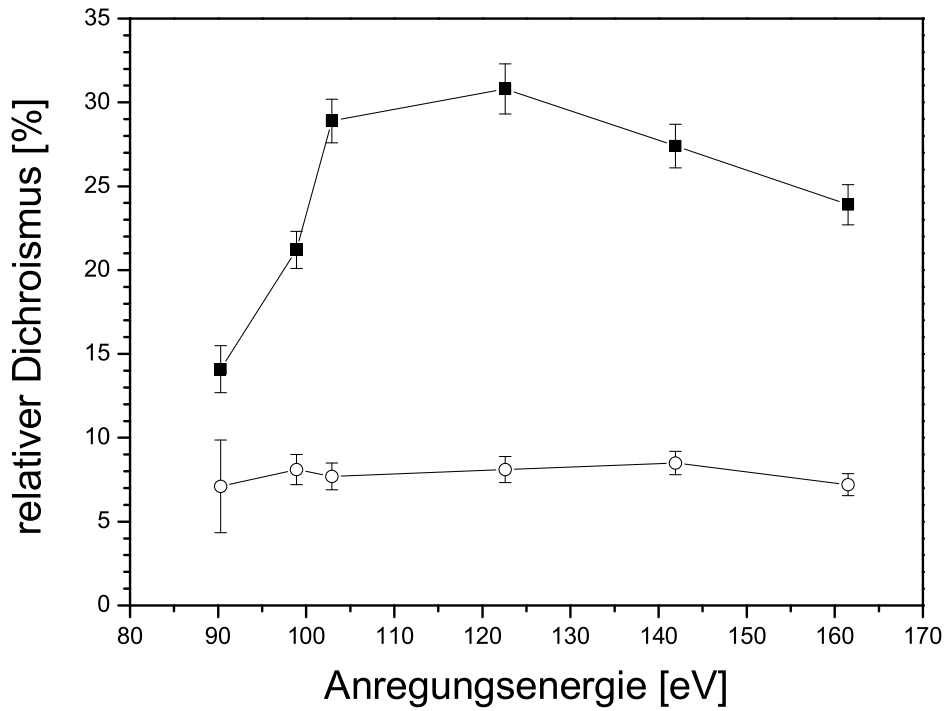


Abbildung 3.6: Relativer LMDAD-Dichroismus der  ${}^6\text{F}$ - und  ${}^6\text{D}$ -Photolinie über der Anregungsenergie der ionisierenden Photonen aus der Synchrotronstrahlung. Der relative Dichroismus ist die Differenz der Intensitäten im Maximum der jeweiligen Linie bezogen auf den Durchschnittswert dieser beiden Maxima, ausgedrückt in Prozent. Die Fehlerangaben ergeben sich aus der statistischen Unsicherheit. Sie liegen bei 90,3 eV deutlich höher, weil hier im Gegensatz zu allen anderen Anregungsenergien die Signalcounts aufgrund des Untergrundes wesentlich reduziert waren (vgl. Nulllage der y-Achse im Photoelektronenspektrum in Bild 3.2 und 3.3).

### 3.3 Interpretation nach Hartree-Fock

Für die Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse mit Rechnungen wurde die Anregungsenergie von 122,6 eV gewählt, da der Effekt in der  ${}^6\text{D}$ -Linie sowieso kaum von der Anregungsenergie abhängt und für die  ${}^6\text{F}$ -Linie dort maximal wird. Alle theoretischen Berechnungen wurden deshalb für diese Anregungsenergie durchgeführt. Sie stützen sich auf Programmpakete nach Cowan [40], die die selbst-konsistente Bestimmung der elektronischen Wellenfunktionen nach Hartree-Fock modernen, schnellen Computern möglich macht. Für die Berechnung der Wellenfunktion wurde der Spin-Bahn-Parameter unskaliert, die Slaterintegrale dagegen auf 80% skaliert, für den Grundzustand zunächst nur die Konfiguration  $3p^6 3d^6 4s^2$  und für den ionischen Endzustand nur  $3p^5 3d^6 4s^2$  berücksichtigt; Konfigurations-Wechselwirkungen wurden dann in einer zweiten Berechnung mit einbezogen. Aus den ermittelten Wellenfunktionen können die dynamischen Parameter  $B_{k_0 k k_\gamma}$  in Abhängigkeit von der Bindungsenergie und letztlich daraus, wie im Theorie-Kapitel gezeigt, die Dichroismusspektren LMDAD, LD0/90 und LD+45/-45 bis auf die experimentelle Konstante  $K_{\nu,t}$  errechnet werden. Das Ergebnis beider Rechnungen liegt dann in Form eines Balkenspektrums mit Beiträgen bei zahlreichen einzelnen Bindungsenergien vor. Dieses Balkenspektrum wurde mit einer Gauß-Kurve mit der experimentell gefundenen Linienbreite von 0,26 eV gefaltet und die Bindungsenergien um 0,3 eV verschoben, um die Lage der gemessenen Energien der Photolinien exakt zu reproduzieren. Die Skalierung der Intensität der berechneten Kurve und damit die Bestimmung der Konstante  $K_{\nu,t}$  wurde anhand der  ${}^6\text{F}$ -Photolinie im LMDAD-Spektrum vorgenommen, d. h.  $K_{\nu,t}$  wurde so gewählt, dass die Intensität der berechneten und der gemessenen Kurve an dieser Stelle übereinstimmt.

Auf den folgenden Bildern der experimentellen Dichroismusspektren ist zusätzlich das Ergebnis der eben beschriebenen Berechnung und weiteren Verarbeitung der theoretischen Daten als dicker dargestellte Linie eingezeichnet.

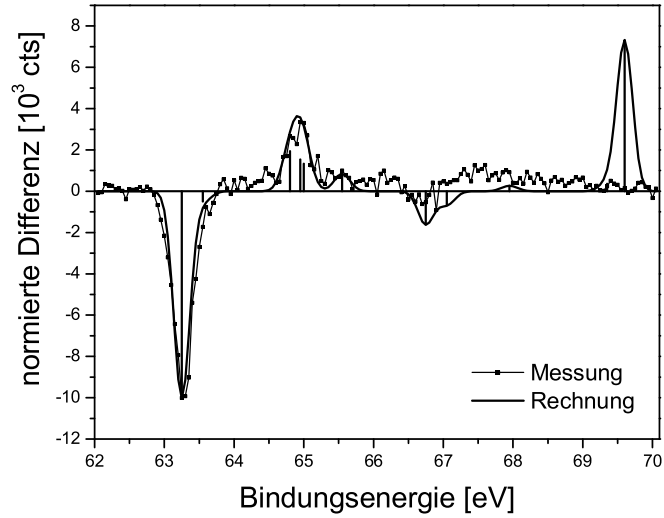


Abbildung 3.7: Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten LMDAD-Dichroismus bei einer Anregungsenergie von 122,6 eV (dünne, die Punkte verbindende Linie, gleiche Kurve ist auch in Bild 3.3, 2. Bereich von oben dargestellt) mit der theoretischen Simulation, gerechnet ebenso für diese Anregungsenergie (dicke Linie). Die Balken unter dieser dicken Kurve zeigen die Beiträge einzelner Zustände.

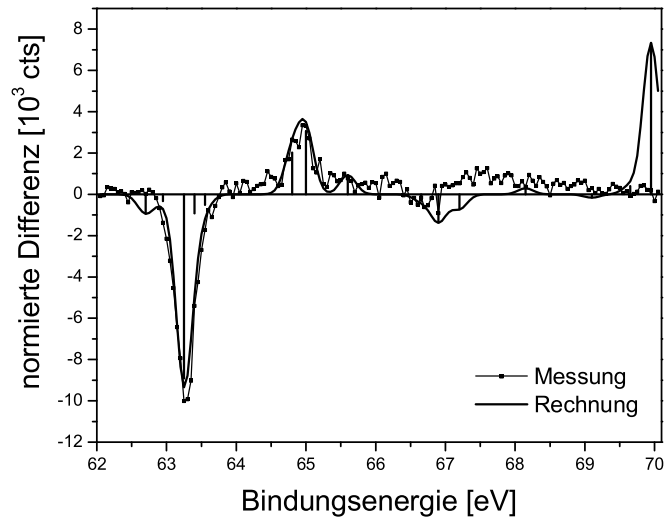


Abbildung 3.8: Vergleich wie vorangehendes Bild 3.7, nur mit Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen in der Berechnung.

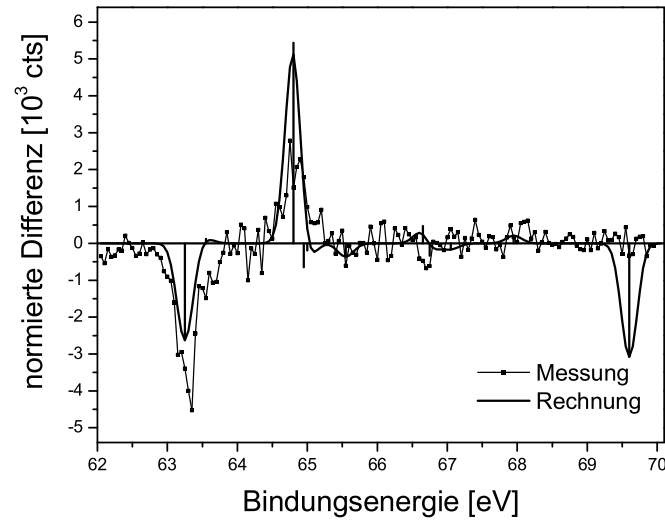


Abbildung 3.9: Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten LD0/90-Dichroismus bei einer Anregungsenergie von 122,6 eV (gleiche Kurve ist auch in Bild 3.4, 3. Bereich von oben dargestellt) mit der theoretischen Simulation, gerechnet ebenso für diese Anregungsenergie.

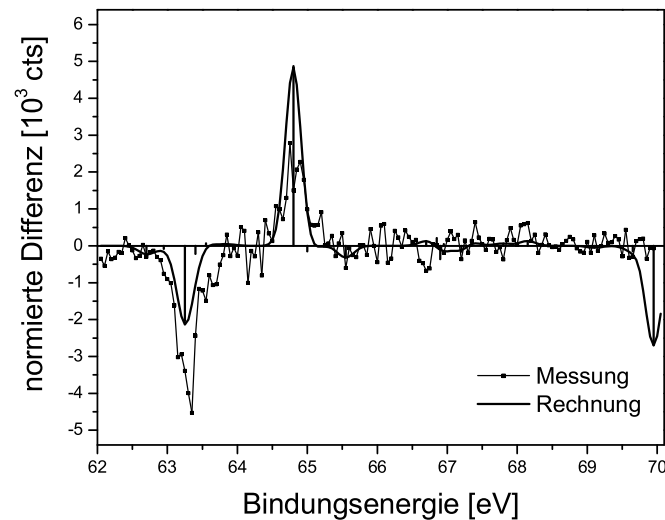


Abbildung 3.10: Vergleich wie vorangehendes Bild 3.9, nur mit Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen in der Berechnung.

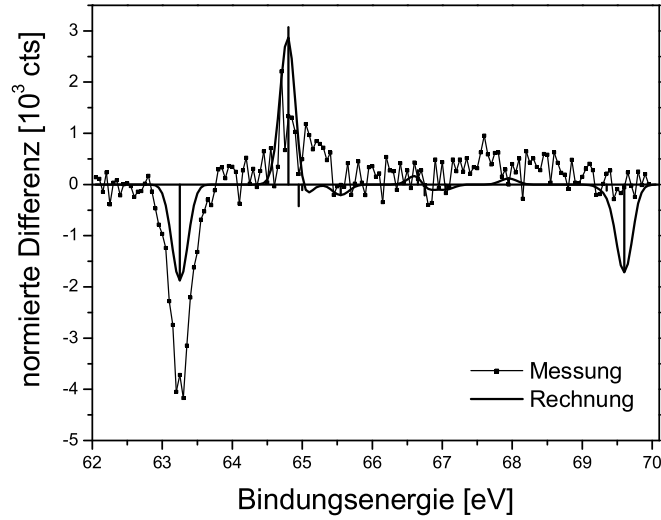


Abbildung 3.11: Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten LD+45/-45-Dichroismus bei einer Anregungsenergie von 122,6 eV (gleiche Kurve ist auch in Bild 3.5, 3. Bereich von oben dargestellt) mit der theoretischen Simulation, gerechnet ebenso für diese Anregungsenergie.

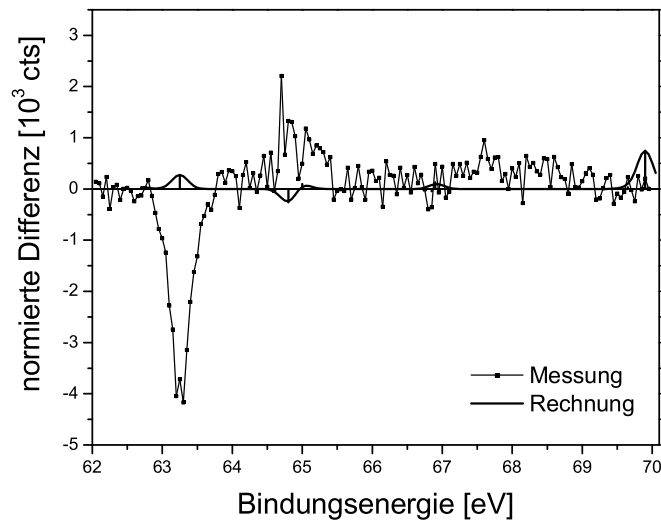


Abbildung 3.12: Vergleich wie vorangehendes Bild 3.11, nur mit Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen in der Berechnung.

Beim Vergleich von Messung und Rechnung fällt auf:

- Die theoretische Vorhersage des LMDAD stimmt im Bereich der  ${}^6\text{F}$  und  ${}^6\text{D}$ -Photolinie perfekt. Hier zeigen sich keine signifikanten Abweichungen. Beim Vergleich der Intensitäten der  ${}^6\text{F}$ -Linie ist das natürlich auch nicht verwunderlich, sie diente zur Skalierung der berechneten Kurve. Bemerkenswert ist dagegen auch die gute Übereinstimmung bei den Linienbreiten beider Photolinien.
- Im Bereich ab 66 eV ist beim LMDAD eine systematische Abweichung erkennbar, das gerechnete Signal liegt durchweg zu niedrig. Dafür erscheint in der Berechnung ein deutliches Signal bei der erwarteten Position der  ${}^6\text{P}$ -Linie. Auch bei der theoretischen Simulation des reinen Photoelektronenspektrums ist dieses Phänomen schon aufgetreten [24]. Die Lage und Breite dieser Linie wurde von der bisherigen Rechnungen nicht richtig wiedergegeben. Vielmehr musste die berechnete Bindungsenergie um ca. 2,5 eV zu kleineren Werten korrigiert werden. Desweiteren hat diese Linie eine deutlich größere Linienbreite als berechnet, selbst wenn die Linienverbreiterung durch nachfolgende Auger-Prozesse berücksichtigt wird. Eine korrekte Vorhersage dieser Photolinie ist also bisher durch die Hartree-Fock Rechnung nicht gelungen. Wird dagegen die schon im Photoelektronenspektrum gemessene Verschiebung und Verbreiterung dieser Linie auch beim Dichroismusspektrum berücksichtigt, wird die Übereinstimmung mit den Messungen des LMDAD verbessert.
- In den Bildern 3.9 und 3.11 ist zu erkennen, dass Abweichungen beim Vergleich von Theorie und Experiment für den linearen Dichroismus LD0/90 und LD+45/-45 bestehen. Die relativen Verhältnisse des Dichroismus zwischen der  ${}^6\text{F}$ - und  ${}^6\text{D}$ -Linie werden nicht korrekt wiedergegeben. In beiden Fällen wird das Signal der  ${}^6\text{F}$ -Linie deutlich zu klein, beim LD+45/-45 nur ca. zur Hälfte, das der  ${}^6\text{D}$ -Linie deutlich zu groß (bis zum Doppelten) berechnet. Als statistischer Fehler ist hier dagegen nur eine Abweichung von ca. 8% zu erwarten.

Um die theoretische Vorhersage in diesen Fällen zu verbessern wurden zum einen Konfigurations-Wechselwirkungen (CI) im Grund- wie im ionischen Endzustand in die Rechnung mit einbezogen. Die berücksichtigten Konfigurationen sind die energetisch nah benachbarten Zustände der Valenzelektronen  $3d^6 4s^2$ ,  $3d^7 4s$  und  $3d^8$ . Andererseits wurde der Einfluss höherer Ordnungen der atomaren Multipolmoment-Entwicklung untersucht.

- Wird CI berücksichtigt gibt es, wie in den Bildern 3.8 und 3.10 zu sehen ist, keine signifikanten Änderungen beim LMDAD und LD0/90, ganz

im Gegensatz dazu aber dramatische beim LD+45/-45 (Bild 3.12). Hier verschwindet das berechnete Signal fast vollständig, eine Erklärung dafür konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden und bleibt daher zukünftigen Untersuchungen vorbehalten. Interessanterweise sei angemerkt, dass Konfigurations-Wechselwirkungen auch die falsch ermittelte Position der  ${}^6\text{P}$  Linie nicht verbessern können, sondern im Gegenteil die Bindungsenergie noch um 0,5 eV höher berechnet wird. Für das abweichende Verhalten dieser Linie sind demnach noch weitere nicht berücksichtigte Effekte verantwortlich. Insgesamt kann daher gesagt werden, dass das Verhalten der atomaren Zustände offensichtlich nicht durch die in diese CI-Rechnung mit einbezogenen Konfigurationen wesentlich beeinflusst wird.

- Wie im theoretischen Teil angekündigt, soll abschließend der Einfluss der nächsthöheren Ordnung der Multipolentwicklung der atomaren Polarisation berücksichtigt werden. Für die Rechnung bedeutet dies, dass die dynamischen Parameter  $B_{440}$ ,  $B_{422}$ ,  $B_{442}$  und  $B_{462}$  berechnet werden und mit ihren jeweils zugehörigen Geometriefaktoren eingehen. Aufgrund der Geometriefaktoren ist beim LD+45/-45 der größte Einfluss zu erwarten. Bild 3.13 zeigt jedoch die totale Erfolglosigkeit dieser Bemühungen. Um den fast verschwindenden Effekt hervorzuheben, ist die Spitze des Signals der  ${}^6\text{D}$ -Linie in dem Bild nochmal vergrößert dargestellt.

Da bei dieser Art des Dichroismus schon der größte Effekt der höheren Ordnungen auftritt, kann auf eine weitere Untersuchung des Einflusses auf den LMDAD und den LD0/90 natürlich verzichtet werden. Die höheren Ordnungen spielen keine Rolle und dementsprechend ist die Vernachlässigung gerechtfertigt. Die verbleibenden Abweichungen können also nicht endgültig geklärt werden.



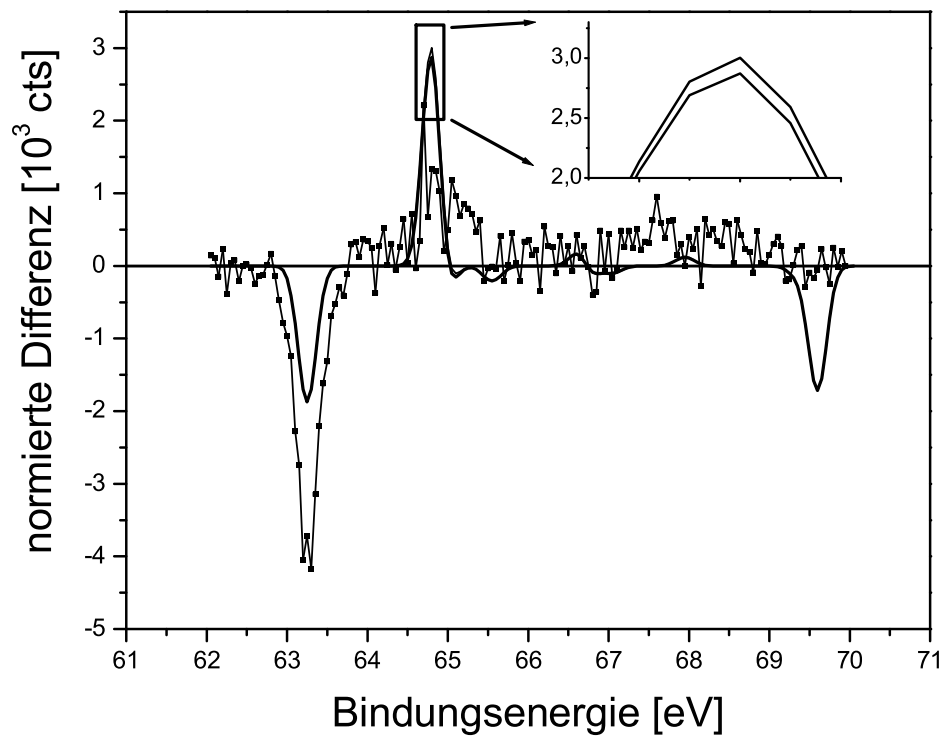


Abbildung 3.13: Dieses Bild gleicht Bild 3.11. Es wurde jedoch zusätzlich eine zweite berechnete Kurve eingezeichnet, die in der theoretischen Simulation die nächsthöhere nicht-verschwindende Ordnung der atomaren Multipolentwicklung berücksichtigt. Beide Kurven unterscheiden sich im Rahmen der Strichstärke nicht voneinander, weshalb zur Verdeutlichung die Vergrößerung mit dargestellt ist.



# Zusammenfassung

In der Einleitung wurde das Element Eisen für Dichroismusmessungen an freien Atomen als Herausforderung in experimenteller Hinsicht dargestellt. Zum einen musste eine ausreichende Teilchenzahl zur Verfügung gestellt werden, was nur durch die Verdampfung bei geeignet hohen Temperaturen oberhalb von 1500 K erreicht wird. Dafür wurde der in der Arbeitsgruppe entwickelte Elektronenstoß-Ofen erstmals für Dichroismusmessungen verwendet. Es zeigte sich, dass die durch die Bauart des Ofens bedingte konstante Abnahme der Teilchendichte durch statistische Methoden bei der Auswertung kompensiert werden konnte. Das tägliche Öffnen der Vakuumapparatur und die häufig notwendigen Nachfüllungen des Eisens sind aber bei diesem Ofen nicht zu vermeiden.

Zum anderen liegt die für die Ausrichtung der Atome benötigte Laserstrahlung im bisher schwer zugänglichen Spektralbereich des nahen Ultraviolett. Dieser Bereich kann durch Frequenzverdopplung kontinuierlicher Laserstrahlung aus einem Farbstofflaser erzeugt werden. Das Know-how der beständigen und zuverlässigen Erzeugung unter erschwerten Bedingungen während einer Messzeit außerhalb des heimatischen Labors ist hier erarbeitet und mehrfach erprobt worden und steht nun zur Verfügung. Es eröffnet die Möglichkeit, eine Vielzahl weiterer Elemente, die alle ihre wichtigen Übergänge in diesem Spektralbereich haben, räumlich auszurichten.

Durch die Überwindung dieser Herausforderungen konnten deshalb hier die ersten Messungen an ausgerichteten und freien Eisen-Atomen bei insgesamt sechs verschiedenen Anregungsenergien zwischen 90 eV und 165 eV präsentiert werden. Dabei zeigte sich bei der untersuchten high-spin Gruppe des 3p-Spektrums der bisher größte in dieser Arbeitsgruppe gemessene Dichroismus bei zirkularer Polarisation (LMDAD) des ausrichtenden Lasers. Dieses Dichroismussignal, also die Differenz zwischen links- und rechtszirkularer Polarisation, erreicht über 30% der Höhe des Signals ohne polarisierenden Laser. Der LMDAD in Abhängigkeit von der Anregungsenergie nimmt zum Cooper-Minimum stark und zu höheren Energien leicht ab. Sein Maximum erreicht er bei einer Energie von ca. 125 eV. Der Vergleich des experimentell gefundenen Dichroismussignals mit der theoretischen Vorhersage, die sich auf Berechnungen der atomaren Wellenfunktionen nach Hartree-Fock stützt, zeigt hervorragende Übereinstimmung

beim LMDAD. Für die Dichroismusarten bei linearer Laserpolarisation ergeben sich größere Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung, die auch dann nicht erklärt werden können, wenn Konfigurations-Wechselwirkungen oder höhere Ordnungen der Multipolentwicklung in die Berechnung mit einfließen. Hier bleibt weiterer Bedarf für Verfeinerungen bei der theoretischen Simulation.

Zum Schluss sei nochmal betont, dass die beiden wichtigsten Ziele dieser Arbeit erreicht wurden: Es konnten erfolgreich Dichroismusmessungen am Eisen durchgeführt werden, und es wurde das Fundament geschaffen, weitere auch nur bei hohen Temperaturen verdampfbare und unter Umständen auch nur durch UV-Laserlicht auszurichtende Elemente zu untersuchen.

Ich freue mich, diese Arbeit angefangen, durchgeführt und erfolgreich abgeschlossen zu haben.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	schematische Darstellung der Photoionisation . . . . .	6
1.2	Energieniveau-Schema der Photoionisation und des Auger-Zerfalls	7
1.3	Besetzung der $M$ -Zustände beim optischen Pumpen . . . . .	11
1.4	Niveauschema der am optischen Pumpen beteiligten Zustände .	16
1.5	Schema der magnetischen Unterzustände im ${}^5D_4 \rightarrow {}^5F_5$ -Übergang	18
1.6	Geometrie und Winkel des Aufbaus . . . . .	21
2.1	experimenteller Aufbau . . . . .	31
2.2	Lasersystem: externer Resonator zur Frequenzverdopplung . . .	35
2.3	Fluoreszenzspektrum des ${}^5D_4 \rightarrow {}^5F_5$ -Übergangs . . . . .	37
2.4	Übersicht über das Photoelektronenspektrum . . . . .	39
2.5	Photoelektronenspektrum der 3p-Ionisation . . . . .	40
3.1	Dichroismusspektren bei 122,6 eV . . . . .	47
3.2	LMDAD-Spektren von 90,3 eV - 102,9 eV . . . . .	48
3.3	LMDAD-Spektren von 122,6 eV - 161,5 eV . . . . .	49
3.4	LD0/90-Spektren von 102,9 eV - 141,9 eV . . . . .	50
3.5	LD+45/-45-Spektren von 102,9 eV - 141,9 eV . . . . .	51
3.6	relativer LMDAD-Dichroismus in Abhängigkeit von der Anregungsenergie . . . . .	52
3.7	Vergleich des LMDAD-Dichroismus mit der Hartree-Fock Rechnung	54
3.8	Wie 3.7 inkl. CI . . . . .	54
3.9	Vergleich des LD0/90-Dichroismus mit der Hartree-Fock Rechnung	55
3.10	Wie 3.9 inkl. CI . . . . .	55

3.11 Vergleich des LD+45/-45-Dichroismus mit der Hartree-Fock Rechnung . . . . .	56
3.12 Wie 3.11 inkl. CI . . . . .	56
3.13 Vergleich des LD+45/-45-Dichroismus mit der Hartree-Fock Rechnung inkl. nächsthöherer Ordnung . . . . .	59

# Literaturverzeichnis

- [1] Th. Dohrmann, *Photoelektronenspektroskopie an ausgerichteten Cr-Atomen im Bereich der 3p-Anregung*, Dissertation, Universität Hamburg (1995)
- [2] A. von dem Borne, *Magnetischer Dichroismus in der 3p-Photoionisation Laser-Polarisierter Cr-Atome*, Dissertation, Universität Hamburg (1997)
- [3] Ph. Wernet, *Magnetischer Dichroismus in der Cr 2p-Photoionisation*, Dissertation, Universität Hamburg (2000)
- [4] A. Verweyen, *Kombinierte Experimente zum XUV-Dichroismus polarisierter Metallatome*, Dissertation, Universität Hamburg (1998)
- [5] K. Godehusen, *Photoelektronenspektroskopie laserpolarisierter Europium-Atome*, Dissertation, Technische Universität Berlin (1998)
- [6] J. Schulz, *Dichroismus in der resonanten und nichtresonanten Photoionisation von atomarem Europium*, Dissertation, Universität Hamburg (2001)
- [7] H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente*, Hirzel Verlag, Stuttgart Leipzig (1999)
- [8] W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry, a unified approach*, Addison Wesley Publishing Co., Reading MA., USA (1984)
- [9] G. Schwedt, *Taschenatlas der Lebensmittelchemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1999)
- [10] M. Liberati, G. Panaccione, F. Sirotti, P. Prieto, and G. Rossi, *Surface magnetometry with photoemission dichroism: Ultrathin epitaxial Fe-Co bcc alloys on Fe(100)*, Phys. Rev. B **59**, 4201 (1999)
- [11] J. Bansmann, L. Lu, K. H. Meiwes-Broer, T. Schlathölter, and J. Braun, *Relationship between magnetic circular and linear dichroism in photoemission from Fe 3p core level: An experimental and theoretical approach*, Phys. Rev. B **60**, 13860 (1999)

- [12] R. Schellenberg, E. Kisker, A. Fannelsa, F. Hillebrecht, J. Menchero, A. Kaduwela, C. Fadley, and M. V. Hove, *Photoelectron diffraction: A source for magnetic dichroism in angle-resolved photoemission from ferromagnets*, Phys. Rev. B **57**, 14310 (1998)
- [13] G. Rossi, G. Panacciore, F. Sirotti, S. Lizzit, A. Baralki, and G. Paolucci, *Magnetic dichroism in the angular distribution of Fe 2p and 3p photoelectrons: Empirical support to Zeeman-like analysis*, Phys. Rev. B **55**, 11488 (1997)
- [14] E. Tamura, G. Waddil, J. Tobin, and P. Sterne, *Linear and Circular Dichroism in Angle Resolved Fe 3p Photoemission*, Phys. Rev. Lett. **73**, 1533 (1994)
- [15] F. Sirotti and G. Rossi, *Magnetic asymmetry in photoemission from Fe(100) with linearly polarized synchrotron radiation*, Phys. Rev. B **49**, 15682 (1994)
- [16] C. Roth, F. Hillebrecht, H. Rose, and E. Kisker, *Linear magnetic dichroism in angular resolved Fe 3p core level photoionization*, Phys. Rev. Lett. **70**, 3479 (1993)
- [17] J. Schulz, Ph. Wernet, M. Martins, B. Sonntag, R. Müller, K. Godehusen, and P. Zimmermann, *Linear dichroism of the 4f photoemission in the giant resonance of atomic europium*, Phys. Rev. A **67**, 12502 (2003)
- [18] Ph. Wernet, J. Schulz, B. Sonntag, K. Godehusen, P. Zimmermann, M. Martins, C. Bethke, and F. Hillebrecht, *Core-valence interactions in the linear dichroism of Cr 2p photoelectron spectra*, Phys. Rev. B **62**, 14331 (2000)
- [19] A. Verwey, Ph. Wernet, J. Schulz, B. Sonntag, M. Martins, K. Godehusen, and P. Zimmermann, *Breakdown of the three-parameter model for the dichroism in the 4f photoelectron spectrum of laser-aligned Eu atoms*, J. Phys. B **32**, 4079 (1999)
- [20] A. Verwey, A. N. Grum-Grzhimailo, and N. M. Kabachnik, *Sum rules and spectral patterns of dichroism in inner-shell photoelectron spectra*, Phys. Rev. A **60**, 2076 (1999)
- [21] A. von dem Borne, Th. Dohrmann, A. Verwey, B. Sonntag, K. Godehusen, and P. Zimmermann, *Dichroism in the 3p photoionization of polarized Cr atoms*, Phys. Rev. Lett. **78**, 4019 (1997)
- [22] S. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York (1981)



- [23] S. Baier, A. N. Grum-Grizhimailo, and N. Kabachnik, *Angular distribution of photoelectrons in resonant photoionization of polarized atoms*, J. Phys. B. **27**, 3363 (1994)
- [24] K. Tiedtke, Ch. Gerth, M. Martins, and P. Zimmermann, *Term-dependent lifetime broadening in the 3p photoelectron spectra of atomic Fe and Co*, Phys. Rev. A **64**, 22705 (2001)
- [25] Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances report for the International Union of Pure and Applied Chemistry, *Isotopic Compositions of the Elements 1989*, Pure and Applied Chemistry **70**, 217 (1998)
- [26] L. Biermann, *Oscillator strengths and lifetimes of excited states of atoms, atomic ions, and molecules*, Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- [27] M. Dickow, *Polarisationsmessungen an lasergepumpten 3d-Atomen für Dichroismusexperimente mit Synchrotronstrahlung*, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 2001
- [28] O. Björneholm, F. Federmann, C. Larsson, U. Hahn, A. Rieck, S. Kakar, T. Möller, A. Beutler, and F. Fössing, *Performance of the extreme ultraviolet high resolution undulator beamline BW3 at Hasylab: First results and time-of-flight spectroscopy*, Rev. Sci. Instrum. **66**, 1732 (1995)
- [29] B. Obst, *Photoelektronenspektroskopie an Ca und Sc*, Dissertation, Technische Universität Berlin (2001)
- [30] N. Martensson, P. Baltzer, P. A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, and B. Wannberg, *A very high resolution electron spectrometer*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **70**, 117 (1994)
- [31] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optics*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1990)
- [32] M. Brieger, H. Büsener, F. v. Moers, A. Renn, and A. Hese, *Enhancement of single frequency SHG in a passive resonator*, Opt. Comm. **38**, 423 (1981)
- [33] H. Kogelnik and T. Li, *Laser Beams and Resonators*, Appl. Optics **5**, 1550 (1966)
- [34] T. W. Hänsch and B. Couillaud, *Laser frequency stabilization by polarization spectroscopy of a reflecting reference cavity*, Opt. Comm. **35**, 441 (1980)
- [35] private communication with LAS GmbH, Stahnsdorf (1999)

- [36] K. Tiedtke, *Elektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung an freien 3d-Metallatomen*, Dissertation, Technische Universität Berlin (2000)
- [37] J. Jauhiainen, A. Ausmees, A. Kivimäki, S. Osborne, A. N. de Brito, S. Aksela, S. Svensson, and H. Aksela, *A method to determine a transmission correction for electron spectrometers using synchrotron radiation*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **69**, 181 (1994)
- [38] J.-J. Leh and I. Lindau, *Atomic Subshell Photoionization Cross Section and Asymmetry Parameters:  $1 < Z < 103$* , At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985)
- [39] G. Prümper, O. Gessner, B. Zimmermann, J. Viefhaus, R. Hentges, H. Kleinpoppen, and U. Becker, *Absorption of circularly polarized VUV radiation in polarized iron vapour*, J. Phys. B **34**, 2707 (2001)
- [40] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*, University of California Press, Berkeley (1981)

# Danksagung

Ein paar Worte des Dankes zu sagen, ist mir ein besonderes Anliegen, da Experimente dieser Art natürlich ohne Unterstützung gar nicht möglich wären. An erster Stelle muss hier der wichtigste Helfer in experimentellen Dingen wie in theoretischen Fragen stehen: Joachim Schulz aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Sonntag. Er war bei allen Messzeiten dabei, gehörte zur experimentellen Kernmannschaft und war bei Geduld und Durchhaltevermögen nicht zu übertreffen. Genauso zum Kern gehörte Marcel Dickow, der mir während der Mess- und Aufbauzeiten tatkräftig geholfen hat. Sehr viele Messtage und -abende sind durch diese Mannschaft nie langweilig geworden und neben der ganzen Arbeit ist auch der Spaß nicht zu kurz gekommen. Alle Probleme ließen sich letztlich lösen, ich erinnere mich da an geplatze Kühlwasserschläuche, überschwemmte Experimentierhallen, geschmolzene Keramiktiegel, durchgebrannte Heizdrähte oder dejustierte Etalonplatten.

Natürlich möchte ich daneben den Mitgliedern der Hamburger Gruppe, insbesondere Philippe Wernet und nicht zuletzt auch dem Chef persönlich, Herrn Prof. Sonntag, für Unterstützung und Anregungen danken.

Das Berliner Team hat neben den fachlichen Qualitäten besonders durch das hervorragende Arbeitsklima einen erheblichen Teil am Gelingen jeder Arbeit der Arbeitsgruppe und meiner natürlich ebenso. Birgit Kanngiesser, Kai Godehusen, Kai Tiedtke, Tobias Richter und Wolfgang Malzer fallen mir da spontan ein, auch wegen der lehrreichen Diskussionen über das richtige Zubereiten von Kaffee, dessen Geheimnisse mir wohl für immer unzugänglich bleiben werden. Zu diesem Team in erweiterter Form gehört auch Michael Martins, der alle Hartree-Fock Rechnungen angestellt, geduldig und mehrfach korrigiert und angepasst hat.

Prof. Peter Zimmermann danke ich für die freundliche Aufnahme in der Arbeitsgruppe, seine unkomplizierte Hilfestellung bei der Themenfindung und seiner ständigen Bereitschaft, theoretisch aber auch experimentell zu helfen. Unvergessen bleibt dabei wie Peter selbst mit schmerzendem Rücken noch beim Stemmen der Flow-Box mitmachen wollte. Nicht zuletzt danke ich ihm für die Geduld, die er bis zur Fertigstellung der schriftlichen Arbeit aufbringen musste.

Meine insgesamt sieben Jahre (Diplom- und Promotionszeit zusammen gerechnet) am Institut für atomare Physik und Fachdidaktik machen mir jetzt nach Abschluss der Arbeit den Abschied aus der 3. Etage des Physikbaus der TU sehr schwer. Einige Mitglieder dieses Instituts, Sophie Kröger, Marcel Dickow, Gerald Hoheisel und vor allen Elke Heinecke, sind mehr als Kollegen, sie sind zu Freunden (oder auch Freundinnen) geworden.

Nicht vergessen hier zu erwähnen, darf ich insbesondere Wolfgang Gries und Stefan Schmid von der Firma Spectra Physics, die mir neben der Tätigkeit am Institut ermöglicht haben, meine frühere in der Industrie zumindest zu einem kleinen Teil weiter zu führen.

Diese Arbeit kann kein Ende finden, ohne "meiner Kleinen", Beate, für ihre Liebe zu danken.

# Lebenslauf

## persönliche Angaben:

Name:	Ralf Müller
Geburtstag:	19.4.1968
Geburtsort:	Berlin
Familienstand:	ledig

## Schul Ausbildung:

1974 - 1980:	Besuch der Grundschule in Berlin-Steglitz
1980 - 1987:	Besuch des Goethe-Gymnasiums in Berlin-Steglitz
1987:	Ablegung der Abiturprüfung

## Studium:

1987:	Absolvierung eines 10-wöchigen Industriepraktikums
1987 - 1994:	Studium der Physik an der TU Berlin
April 1992 - Okt. 1994:	Tätigkeit als studentische Hilfskraft
Aug. 1993 - Aug. 1994:	Anfertigung der Diplomarbeit auf dem Gebiet der Molekülphysik bei Herrn Prof. A. Hese Thema: <i>Hochauflösende Laserspektroskopie an ultrakalten Benzol-Molekülen in elektrischen Feldern</i>
7.10.1994:	Abschluss des Physikstudiums (Gesamturteil: sehr gut)

## Berufstätigkeit:

Okt. 1994 - April 1995:	wissenschaftlicher Mitarbeiter zur Ausarbeitung eines Forschungsantrages an die DFG
Mai 1995 - April 2002:	Mitarbeiter in Entwicklung und Produktion der Fa. Spectra Physics GmbH (ab Mai 1999 in Teilzeit)
Mai 1999 - Sept. 2002:	wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Herrn Prof. P. Zimmermann, TU Berlin
ab Jan. 2003:	wissenschaftlicher Projektmitarbeiter bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, PTB Berlin